

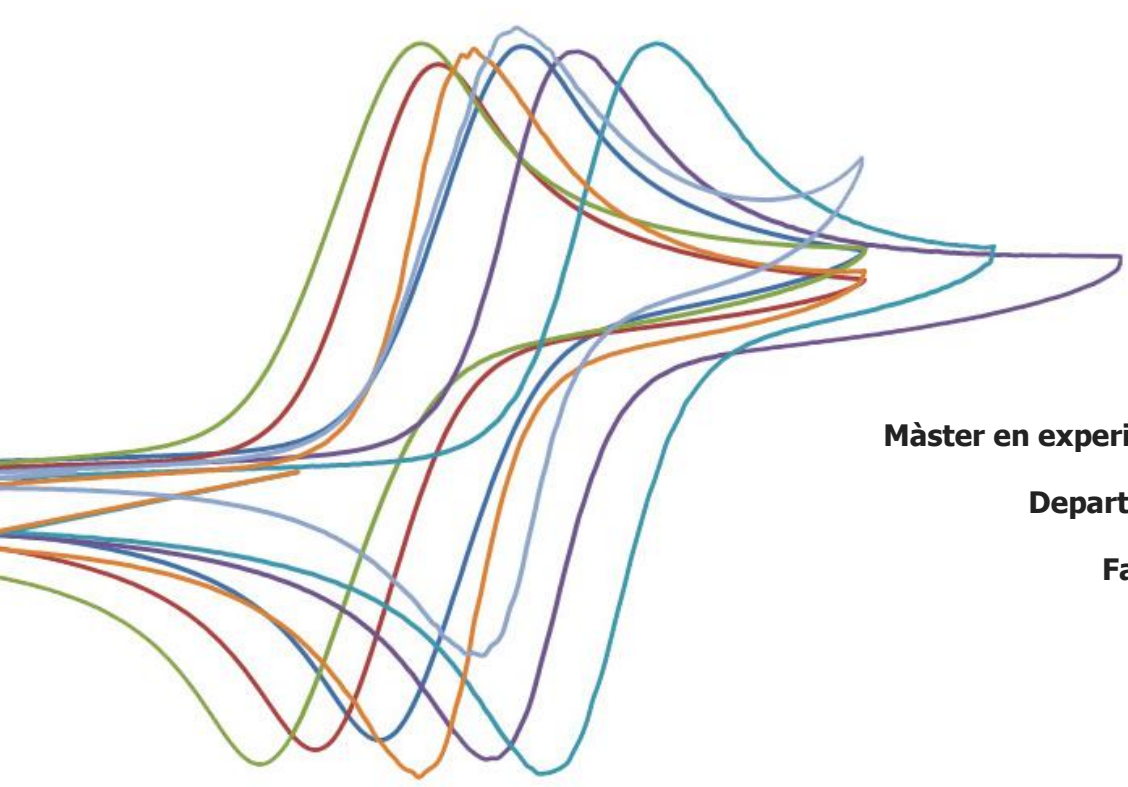
# **Estudi de les propietats com a dissolvents dels líquids iònics per a la seva utilització en electroquímica**

**Marta Sànchez Sala**

**Directors:**

**Iluminada Gallardo**

**Gonzalo Guirado**



**Màster en experimentació Química**

**Departament de Química**

**Facultat de Ciències**

**2012**

**Memòria presentada per aspirar al títol de**  
**“Màster en Experimentació en Química”**

*Marta Sànchez Sala*

Vist i plau:

Iluminada Gallardo

Gonzalo Guirado

Bellaterra, 3 de Setembre de 2012

## AGRAÏMENTS

---

Primer expressar el meu agraïment a la Catedràtica Iluminada Gallardo per la oportunitat de incorporar-me al seu grup de investigació, així com la confiança dipositada en mi, el recolzament mostrat durant aquest període en que m'ha format com a investigador i també com a persona. També al Dr. Gonzalo Guirado per la seva ajuda des de la meva incorporació, en forma de consells i en forma de coneixements.

Agrair també al projecte LIQUION ja que gràcies a la seva financiació he pogut realitzar aquest treball.

La meva família, papa, mama i els meus dos nens. Sense vosaltres no seria el que sóc, m'heu recolzat en tot moment, tant per donar-me ànims com per dir que parés de fer feina. Papa, tan semblant a mi, m'has ensenyat molt, cada tonteria que fas em recordes que fer-se gran no tot és tant negatiu i que sempre hem de tenir algun motiu per somriure. Mama, la meva mama, sempre has estat per escoltar-me i donar-me ànims, gràcies per ser com ets ja que és així com et necessito. Isma, hem crescut junts, no tinc cap record en que no apareguis tu, des de petits quan jugàvem fins ara, tot i que ara es diferent se que tot i veure'ns poc podem estar un junt de l'altre. I ara et toca tu, si, el meu petitó, el nen al que li he posat el nom i l'estic veient créixer a marxar forçades. Com dir-te el que penso de tu... saps que no puc estar més de dos dies sense saber de tu, m'encanta com ets, no canviïs mai i creix, creix i fes-te gran, que sempre em tindràs al teu costat, per riure i fer el tonto (mmmmm, me gusta tu pelo, me gusta tu cara, me gusta tu..... jajajaj), padrins, tiets, cosins gràcies per tot família, sóc molt afortunada de formar part de les vostres vides.

Gerxudes de Manresa; sempre us poso d'exemple. Cada una tenim un cosa, no se que, que fa que cada setmana ens veiem, riem, plorem, ballem, caminem i ens escoltem una a l'altre. El que m'agrada més és, simplement, veure com passa el temps i tenir clar que sempre estarem unides. Nina, estàs lluny de nosaltres però sempre hi ha les ganes de veure'ns. Pili sempre amb ganes de festa i amb unes bones orelles per escoltar. Roser, has sigut un model per mi, simplement no canviïs!!. Gigi, gràcies per tot maca, sempre amb un somriure per fer-me veure que aquesta vida el més important és ser un mateix! Elisa, ets un pet.... jajaja, ara en serio, només et diré que moltes gràcies per com ets (també David, un plaer compartir amb tu part del meu tot) i Mariona, la noia que porta tant de temps aguantant-me i ara, a sobre, compartim pis. Ets de lo millor que tinc en aquesta vida, no canviïs mai, sempre tu i gràcies, gràcies per tot, perquè dos anys fora no ha servit per trencar la nostra amistat. Ets un dels fonaments de la meva vida i vull tenir-te sempre al meu costat!

Lemeros, quins grans moments al vostre costat. Huguito, tot i no ser-hi, sempre et tenim present. Que sàpigues que se't troba molt a faltar i moltes gràcies pels consells, gràfiques i paper... jaja. Gemmeta, tot i ser una mica boor.... jajajaj es broma, ets genial, gràcies per tot, sempre escoltant quan ho necessitava i si.. sempre tens raó jajajaj .... saaaaalssaaaa (ànims amb la Tesis). Belen, buah es que només en venen al cap moments de fer el tonto, realment em fa treure la part més boja de mi tot i que moltes vegades em superes, gràcies per ser com ets. I tu Irene, que dir-te que no t'hagi dit, moltes gràcies per tot =).

I ara, vosaltres, amb molts de vosaltres fa poc que compartim una part de la meua vida, una part que ha sigut unes de les millors coses que he viscut mai. Tots heu aportat coses molt bones. Heu sigut els que sabíeu en tot moment com portava aquest treball i heu estat per animar-me i no deixar que m'enfonces. Marc, que dir de tu, moltes gràcies per tot, per formar-me com a persona i ajudar-me a poder realitzar aquest treball (casi totes les figures son teves i la portada també) les nenes loques: Mónica, Lorena i Silvia, moltes gràcies per tot boniques! Isma, sempre, aquesta és una paraula que ho defineix tot entre nosaltres, moltes gràcies per donar-me ànims, ja sigui de paraula o en correccions (mira que llegir-te això sense tenir-ne ni idea.. jaja). I la resta de monitors sempre us tinc presents, us trobaré molt a faltar, no canvieu mai! :)

I ja per acabar em sento molt orgullosa de tothom a qui he nombrat, i gràcies, moltes gràcies!!

## ABSTRACT

---

S'ha caracteritzat un conjunt de catorze líquids iònics (ILs) (tres d'ells sòlid a temperatura ambient) per la seva conductivitat i rang de potencial útil. La seva utilització com a dissolvents en reaccions on la primera etapa és una transferència electrònica, depèn de la composició dels ILs. Així per estudiar oxidacions monoelectròniques, com per exemple el ferroccè, els ILs útils són : BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub>, BMIMTFSI, EMIMOTf i EMIMTFSI. Mentre que per les reduccions monoelectròniques, com per exemple el *p*-nitrotoluè, els ILs més adequats són: EMIMTFSI i BMIMTFSI. L'ús dels ILs de tercera generació, està molt més restringit degut a la naturalesa de l'anió. Així doncs, la utilització dels ILs ha de ser dissenyada segons el procés a estudiar.

## ABREVIATURES

---

$\Delta E_p$ : amplada de pic

ACN : acetronitril

c : concentració

DMF : dimetilformamida

$E^0$  : potencial estàndard

EF : electòlit de fons

E : potencial (V)

$E_{ox}$  : potencial d'oxidació

$E_{pa}$  : potencial anòdic

$E_{pc}$  : potencial catòdic

$E_{red}$  : potencial de reducció

$FeCp_2$  : ferrocè

ILs : Líquids iònics

I : intensitat (mA)

$I_p$ : intensitat de pic

$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  : funció de corrent

$I_{pa}$  : intensitat de pic anòdic

$I_{pc}$  : intensitat de pic catòdic

PC : propilencarbonat

$RuL_3^{2+}$ :

SCE : elèctrode de referència de calomelans

SEA : substància electroactiva

$TBABF_4$  : tetrafluoroborat de tretrabutylamoni

v: velocitat d'escombrat

# ÍNDEX

---

<b>1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS</b>	1
1.1 ILs història	3
1.2 ILs classificació	4
1.3 ILs propietats	5
1.4 Bibliografia	9
1.5 Objectius	11
<b>2. RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	12
2.1 Propietats físico-químiques dels ILs emprats	12
2.1.1 Punt de fusió	12
2.1.2 Conductivitat	14
2.1.3 Rang de potencial	15
2.2 Sondes electroquímiques en dissolvents orgànics apròtic	17
2.2.1 Ferrocè	18
2.2.2 <i>p</i> -nitrotoluen	20
2.3 Sondes electroquímiques en ILs de segona generació	22
2.3.1 Ferrocè en ILs	23
2.3.2 <i>p</i> -nitrotoluen en ILs	28
2.4 Sondes electroquímiques en ILs de tercera generació	30
2.5 Bibliografia	36
<b>3. CONCLUSIONS GENERALS I PERSPECTIVES DE FUTUR</b>	37
3.1 Perspectives de futur	38
<b>4. PART EXPERIMENTAL</b>	39
4.1 Reactius	39
4.1.1 Dissolvents	39
4.1.2 Líquids iònics	39
4.1.3 Electròlit de fons	39
4.1.4 Substància electroactiva	39
4.2 Instrumentació i metodologia	40
4.2.1 Tècniques electroquímiques	40
4.2.2 Tècniques químiques	44
4.3 Bibliografia	45

# **1. Introducció i objectius**

I

II

III

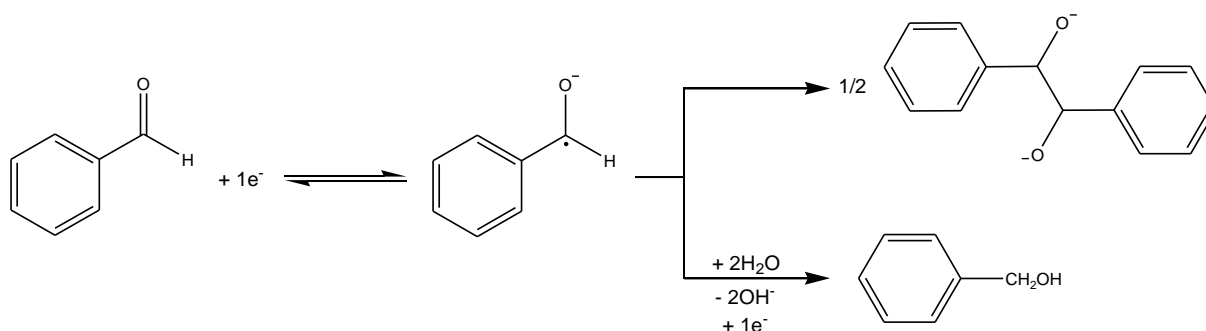
IV



## 1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

L'electroquímica és particularment interessant per l'estudi de reaccions que presenten etapes successives de transferència electrònica. [1] Aquest comportament és molt comú en compostos orgànics. El desplaçament del potencial condueix a espècies cada vegada més reduïdes (o oxidades) i el mateix efecte només es podria obtenir per via química, fent servir una sèrie de reductors ( o oxidants) cada vegada de major força. Aquest efecte progressiu ve potenciat per la possibilitat de la utilització de dissolvents apròtics com per exemple; acetonitril (ACN), cloroform, toluè, propilencarbonat (PC) ,hexà, toluè, dimetilformamida (DMF)...

Així, en reducció, un dissolvent poc àcid i poc electròfil permet una millor estabilitat de les espècies aniòniques formades en l'elèctrode. Per exemple el benzaldehyd comença la seva reducció en l'elèctrode formant un anió-radical que dimeritza en un medi apròtic mentre que en aigua, la protonació condueix a reduccions plurielèctròniques i productes diferents (l'alcohol benzílic, en aquest cas).

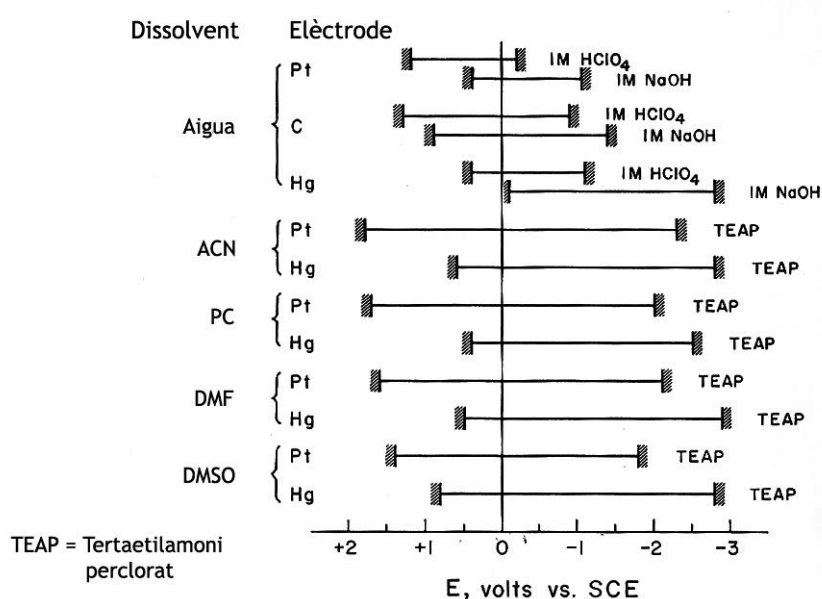


**Figura 1.1.** Reducció catòdica del benzaldehyd, en medi apròtic i medi pròtic .

En l'oxidació, la utilització de dissolvents poc nucleòfils i poc bàsics permeten la major estabilitat de les espècies catòdiques formades en l'elèctrode.

Aquests dissolvents orgànics apròtics són bons dissolvents per la seva utilització en l'electroquímica, no només pel seu poc caràcter àcid-base (o electròfil – nuclòfil) sinó també, per presentar un alt rang de potencial del ordre de quatre volts [2] (recordar a efectes comparatius que per l'aigua la finestra de potencial és de 1.23 V). Altrament dit, aquests dissolvents no presenten cap reacció electroquímica en aquest marge de potencial. No

obstant, la seva conductivitat és baixa, i per a que puguin ser utilitzades en electroquímica – que es necessiten de medis conductors- s’ha d’afegir una concentració elevada d’un electròlit inert o electròlit de fons (EF) que no reaccioni electroquímicament en un ampli rang de potencial. Aquests electròlits són normalment sals d’amoni quaternari ( $R_4N^+ X^-$ ) on R representa grups alquílics i X a halògens,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$  i  $PF_6^-$ . L’addició d’aquest EF permet a més que la substància electroactiva (SEA) només arribi a l’elèctrode per difusió i convecció, mai per migració, degut a l’excés de concentració d’ EF (unes 100 vegades superior a la concentració de SEA). Així segons la parella dissolvent + EF utilitzada junt amb la naturalesa de l’elèctrode de treball, el rang de potencial varia entre 1.5 V i 4 V, figura 1.2.



**Figura 1.2.** Rangs de potencial per diferents dissolvents en diferents EF i elèctrodes de treball. [2]

Finalment, tot i que l’EF soluciona els problemes de la conductivitat i la migració de la SEA, el procés d’eliminació d’aquest EF és costós i ha de ser separat després de l’electròlisi del medi de reacció.

Actualment s’està utilitzant un nou concepte de dissolvent, els líquids iònics (ILs). Estan constituïts per un anió i un catió i són líquids a temperatura ambient. Les seves conductivitats elevades fan que no s’hagi d’utilitzar un EF. A continuació es mostra la taula 1.1 on es comparen les diferents característiques entre els dissolvents orgànics clàssics i els ILs. [3]

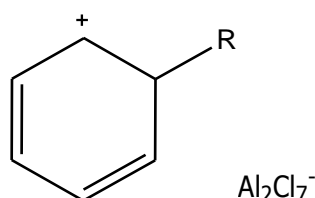
Propietats	Dissolvent orgànic	Líquids iònics
Número de dissolvents	Aprox. 1.000	Aprox. 1.000.000
Aplicacions	Funció única	Multifunció
Inflamable	Si	No
Solvatació	Dèbil	Fort
Cost	Baix	Fins a 100 vegades més alt
Reciclatge	Si	Si
Viscositat (cP)	0.2-100	22-40.000
Densitat (g/cm <sup>3</sup> )	0.6-1.6	1.5-2.2
Conductivitats	Uns 10 µS/cm	Uns 5000 µS/cm
Rang de potencial	*1.5 a 4 V	2.8 a 5 V

**Taula 1.1.** Taula comparativa entre dissolvent orgànics i ILs.\* Dissolvent orgànic + EF.

Analitzant la taula anterior, es comprova que la utilització dels ILs (no volàtils i conductors) com a dissolvents en electroquímica pot ser una alternativa.

## 1.1 ILs història

La primera evidència d'un IL es troba al segle XX, a la reacció de Friedel – Crafts, que va separar una fase líquida i aquesta es va anomenar "oli vermell" ( "red oil"), es va poder identificar i caracteritzar com una sal formada per un catió d'un intermedi estable de la reacció de Friedel - Crafts i l'anió  $Al_2Cl_7^-$  (figura 1.3). [4]



**Figura 1.3.** Primera evidència d'un IL.

En aquest mateix segle es quan es van realitzar els majors avanços amb LI i que segueixen en l'actualitat. [5]

Primer, es va obrir la investigació de la utilització industrial dels ILs. Es va publicar una patent [6] que explicava que quan es barrejaven la sal de clorur de 1-benzilpiridina i una sal de 1-etilpiridini amb la cel·lulosa, a temperatures superiors a 100 °C, la cel·lulosa es dissolia en aquest medi i les dissolucions formades presentaven una viscositat diferent. Aquesta patent va ser el punt de partida de la utilització dels ILs dins de les aplicacions que avui en dia s'estan desenvolupant en els camps de la biomassa i dels combustibles.

En segon lloc, els ILs van ser utilitzats en les forces aèries dels Estat Units d'Amèrica (com a electròlit en les bateries) i gràcies això van rebre una forta empenta en temes d'investigació. D'altra banda, en un estudi de conductivitat iònica de mesclures d' $AlCl_3$  i de bromur de 1-etilpiridina, [7] es van utilitzar els ILs per a l'electrodeposició d'alumini. En els anys posteriors s'han utilitzat diferents ILs per tal d'anar perfeccionant la darrera tècnica.

Els ILs es descomposaven molt fàcilment a l'aire i eren bastant sensibles a la humitat. Al 1992 van sortir noves investigacions de Wilkes i Zaworotko, [8] on van descriure la preparació i la caracterització d'una sèrie de ILs que són menys sensibles a la humitat i, per tant, molt més estables. Aquest tipus de ILs contenen un catió que és del tipus 1-etil 3-metilimidazoni  $[EMIM]^+$  i un anió del tipus  $[PF_6]^-$ ,  $[BF_4]^-$ . Les propietats d'aquests nous ILs fan que tinguin una bona estabilitat a l'aire i a l'aigua, baixos punts de fusió i baixa volatilitat. Posteriorment, van anar canviant l'anió per altres anions com per exemple el sulfat i l'hidrogenosulfat. Tot i les modificacions estructurals que tenien envers als ILs anteriors, aquests últims continuaven sent sensibles tant a l'oxigen com a la humitat de l'aire. Uns estudis posteriors realitzats per Gratzel i col·laboradors, [9] es van basar en anions més hidrofòbics com ara el trifluorometilsulfat, bis[(trifluorometil)sulfonyl]imidur conegut com  $[TFSI]^-$  i el tris[(trifluorometil)sulfonyl]metilur.

Així doncs, partint de la base que per formar un IL es necessita un catió i un anió, és evident que és fàcil dissenyar un nombre elevat de ILs.

## 1.2 ILs classificació

Els ILs es divideixen en tres categories: *ILs de primera generació*, *ILs de segona generació* i *ILs de tercera generació*.

La primera generació de ILs són líquids que tenen uns cations voluminosos. En general presenten cations orgànics heterocíclics derivats de 1,3-dialquilimidazoli o 1-alquilpiridina i anions del tipus  $AlX_4^-$ . El gran avantatge d'aquesta primera generació és que es pot modificar el seu comportament i poden actuar com a àcid de Lewis. El seu inconvenient és la seva alta sensibilitat a l'aigua. Per tant, tenen poca utilització a la indústria ja que han de ser utilitzats en ambients totalment anhidres.

La segona generació està formada pels ILs que poden ser manipulats a l'aire. És per això que tenen l'avantatge que no s'ha de treballar amb ells dins d'una caixa de guants, a diferència dels ILs de primera generació en que sí que és necessari. Per tant, la síntesis dels ILs de segona generació consisteix amb la substitució dels anions del tipus  $AlX_4^-$  per anions més hidrofòbics com ara  $PF_6^-$  i  $BF_4^-$ . També inclouen els següents anions: el bis[(trifluorometil)sulfonyl]imidur ( $[TFSI]^-$ ), el perfluoroalquilfosfat ( $[FAP]^-$ ), el clorur, el dimetilsulfat, el trifat (OTf) entre d'altres. Tanmateix, tot i ser compostos estables a la humitat atmosfèrica no vol dir que no absorbeixin aigua.

La tercera generació de ILs també és coneguda com "task specific". La incorporació de grups funcionals a l'estructura dels ILs, com ara l'acetat, aconsegueix una alta especificitat. En l'actualitat, l'obtenció de ILs iònics específics és un camp d'elevada importància. Els anions utilitzats per a la síntesis d'aquests són inerts, no fluorats i de baixa capacitat coordinant com poden ser els carbonats. Són compostos que es poden sintetitzar fàcilment i amb els que es pot treballar a temperatura ambient. El fet de poder controlar les propietats d'aquests dissolvents en funció de la seva composició, fa que el disseny d'un determinat IL per a una aplicació concreta sigui un repte. [10]

### 1.3 ILs propietats [3]

Els ILs són les sals que tenen la temperatura de fusió més baixa. Han tingut una gran rebuda en el món científic per les seves inusuals propietats com a líquid. Aquestes propietats que els fa únics estan descrites a continuació:

- El *punt de fusió* és una de les propietats més importants per avaluar els ILs ja que ha de ser inferior a 100°C. Per tant la majoria de ILs són líquids a temperatura ambient. Els cations són els principals responsables de la temperatura de fusió d'aquests dissolvents. La

temperatura del punt de fusió disminueix quan el tamany i asimetria del catió augmenta, en canvi, l'increment de les ramificacions de les cadenes alquíliques laterals provoquen un augment en el punt de fusió. L'anió també juga un paper important, ja que els ILs que tenen els anions amb baixa capacitat per formar pont d'hidrogen són els que tenen el punt de fusió més baix.

- La *naturalesa iònica* del ILs i la seva elevada estabilitat tèrmica i química fan que la seva pressió de vapor sigui baixa. Aquestes propietats fan que gairebé no hi hagi perill de corrosió del material que els conté. Els ILs faciliten els processos de separació dels productes obtinguts, una vegada que la separació dels productes engloba quasi sempre una etapa d'evaporació o destil·lació.

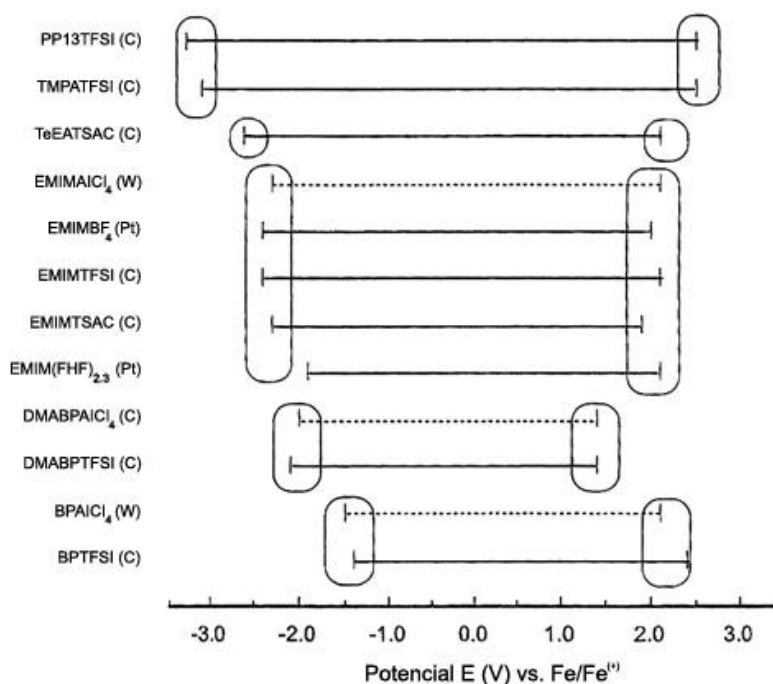
- La *densitat* dels ILs és en general superior a la de l'aigua (entre 1.1 i 1.6 g/cm<sup>3</sup>). La densitat disminueix de forma genèrica amb l'augment de les cadenes alquíliques presents en els cations. Els anions també influeixen de forma important en aquesta propietat ja que la massa molecular d'aquests implica una variació en la densitat final dels ILs.

- La *viscositat* dels ILs està compresa entre 10 i 500 mP a temperatura ambient de manera que solen ser molt més viscosos que la majoria dels dissolvents orgànics. Aquesta propietat ve determinada per la tendència dels dissolvents a formar tant enllaços d'hidrogen com interaccions de Van der Waals. En el cas dels ILs formats per cations del tipus d'imidiazoli, la seva viscositat depèn de la longitud de la cadena alquílica i de la naturalesa de l'anió. A mesura que augmenta la longitud de la cadena, augmenten les interaccions de Van der Waals entre els cations. La simetria dels cations i la seva capacitat per formar enllaços d'hidrogen són d'altres factors que també influeixen en la viscositat d'aquests dissolvents. Finalment, la presència d'anions amb càrrega negativa no localitzada, redueix de forma efectiva la formació de ponts d'hidrogen i permet a la vegada la disminució en la simetria estructural dels mateixos, el que implica una disminució de la viscositat. El fet que els ILs siguin dissolvents moderadament viscosos implica una disminució de la velocitat de difusió, i per tant de les velocitats de les reaccions químiques.

- La *conductivitat* dels ILs és generalment més elevada que en qualsevol dissolució electroquímica formada per un dissolvent i un EF i està compresa entre 2 i 10 mS/cm. Per exemple, una dissolució formada per dimetilformamida amb 0.1 M de la sal de tetraetilamoni

tetrafluoroborat ( $\text{TBABF}_4$ ) té una conductivitat de 2.5 mS/cm, en canvi, només un IL sol com ara el EMIMTFSI té una conductivitat de 4 mS/cm. [11]

- El *rang de potencial* és una propietat fonamental pel disseny de sistemes i dispositius electroquímics. Es necessita que tinguin una gran finestra de potencial, per tal de poder dur a terme reaccions d'oxidació i de reducció. En general els rangs de potencial són molt més amplis en els ILs que en els sistemes electroquímics habituals. El límit anòdic en els ILs ve determinat per la dificultat dels diferents anions que els formen a ser oxidats. Un exemple clar és l'ús d'anions fluorats, que són difícilment oxidables i això fa que ens permeti treballar a potencials més negatius. Amb els cations passa al mateix, a l'utilitzar cations que són difícilment reduïts fa que el rang de potencial sigui molt més gran (o ampli).



**Figura 1.4.** Rangs de potencial d'alguns ILs fent servir el ferroçè com a patró intern com a referència. Línia sòlida: sistema no cloroaluminat; línia puntejada: sistema cloroaluminat. Elèctrode de treball: C (carboni vítri); W (tungstè); Pt (platí).

- L'estabilitat tèrmica i l'estabilitat química dels ILs és un factor limitant a l'hora d'escollir una aplicació en concret. En l'actualitat no hi ha massa coneixement pel que fa a la inestabilitat d'aquests dissolvents. Aquests ILs són termodinàmicament estables fins a temperatures de 400-500 °C.

En resum, la utilització de ILs s'ha extès a diverses àrees de investigació com són la síntesis de compostos orgànics i inorgànics, [12] polimerització, [13] catàlisi, [14] separació de gasos, [15] aplicacions electroquímiques en bateries, [16 a,b] combustible, [16b] aplicacions electroquímiques en condensadors, [16c] aplicacions electroquímiques en cel·les solars, [16d] i en processos electrosíntesis orgànics com la reducció del grup nitro a nitrós i hidroxilamina [17], la reducció dels benzaldehids a alcohols corresponents [18] i les oxidacions d'alcohols als corresponents aldehids i cetones [19].

En electroquímica fonamental i utilitzant ILs s'han determinat: coeficients de difusió [20,21,22] constants de transferència electrònica, [23] i rang de potencial en els ILs. [17, 20, 23] Estudis previs, en particular, Fry [24] demostra que compostos com els dinitrobenzens en ACN + 0.1 EF presenten dos ones de reducció monoelectròniques reversibles. En canvi en el IL EMIMBF<sub>4</sub> aquesta mateixa reacció, dona una ona bielectrònica reversible.

En el nostre laboratori [24] s'ha realitzat estudis electroquímics amb ILs a temperatura ambient, en particular la família dels ILs amb catió 1,3-butilmetilimidiazoli (BMIM<sup>+</sup>) i amb anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup> i AcO<sup>-</sup>. Aquests estudis han permès posar apunt tècniques electroquímiques (voltametria cíclica, VC i electròlisi) en aquest medi i en conseqüència determinar el comportament de compostos orgànics capaços de ser oxidats o reduïts i comparar-los amb el comportament que presenten en un medi orgànic clàssic (dissolvent apròtic més electròlit de fons) . També ha permès obtenir – via electrosíntesis – productes de la reacció S<sub>N</sub>Ar amb rendiment i selectivitat anàlegs o superiors que en els mateixes reaccions realitzades en medis orgànics clàssics.



## 1.4 Bibliografia

- [1] Organic Electrochemistry, Genning Lund, Gle Hammerich, *Desembre 2001, Marcel Dekker Ed.* ISBN 0824704304
- [2] Experimental Electrochemistry, Donald T. Sawyer, *1974, Wiley-interscience Ed* . ISBN 0471755605
- [3] Electrochemical aspects of Ionic Liquids, Hiroyuki Ohon, *2005, Wiley-interscience Ed* ISBN 0471648515
- [4] a) V. Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges B*, 69, **1927**,2557; b) Calloway, *Chem. Rev.*,17, **1935**, 327
- [5] P.Walden,*Bull. Acad.Imp. Sci. St.Petersbourg*, 8, **1914**, 405
- [6] C. Granacher,*Cellulose Solution*, U.S. *Pat.*, 1943176, **1934**
- [7] F. H. Hurley, U.S. *Pat.*, 4446331, **1948**
- [8] J.S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **1992**, 965
- [9] M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, 4, **2003**, 145
- [10] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R.P. Swatlski, G.A. Broker, W. R. Pitner, K.R. Seddon, R.D. Rogers, *Green. Chem.*, 4, **1998**, 407
- [11] Aquest treball
- [12] H. Zhao, S.V. Malhotra, *Aldrichimica Acta*, 35(3), **2002**,75
- [13] P. Wasserscheid, W.Keim, *Angew.Chem. Int.Ed.*, 39, **2000**, 3772
- [14] A.E. Wisser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, **2000**, 3596
- [15] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68, **1997**, 351
- [16] a) en bateries: V.R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, D.R. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 116; b) en cel·les de combustible: H. Matsuoka, H. Nakamota, MdABK. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 4015; c) en condensadors: A. B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *J. Electrochem.Soc.*,

146, 199, **1687**; d)en cel·les solars: N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Gratzel, J. *Electrochem. Soc.*, 143,**1996**,3099

[17] D.S. Silvester, R.G. Compton, *Z. Phys. Chem.*, 220, **2006**, 1247

[18] A.P. Doherty, C.A. Brooks, *Electrochimica Acta*, 49, **2004**, 3821

[19] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 108, **2008**, 2238

[20] M. Galinski, A. Lewandowaki, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 51, **2006**, 5567

[21] C. Lagrost, L. Preda, E. Volanschi, P. Hapiot, *J. Electroanal. Chem.*, 585, **2005**,1

[22] C. Lagrost, L. Preda, E. Volanschi, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, 107, **2003**, 745

[23] M. C. Buzzeo, C. Hardrece, R. G. Compton, *ChemPhysChem*, 7, **2006**, 176

[24] H. Gonçalo da Silva Cruz, "*Diseño de nuevas rutas sintéticas de compuestos nitroaromáticos. Estudios de reactividad electroquímica i química en líquidos iónicos*", UAB, Desembre **2011**

[25] Fry, Albert J. *Journal of Electroanalytical chemistry* 546, **2003**, 35-39

## **1.5 Objectius**

En el nostre grup, es vol estudiar i modificar la reactivitat d'anions-radicals, dianions, cations radicals i dications formats per transferència electrònica utilitzant ILs i barreges de ILs en dissolvents orgànics clàssics i verds.

Es per això que, l'objectiu d'aquest treball de investigació és continuar amb l'estudi fonamental de les propietats d'una amplia llista de ILs en electroquímica determinant el seu rang de potencial útil, la seva conductivitat i comparant el seu comportament amb dissolvents orgànics clàssics per diferents substàncies electroquímiques patrons.

## **2. Resultats i discussió**

**I**

**II**

**III**

**IV**

## 2. RESULTATS I DISCUSSIÓ

La secció de resultats i discussió està dividida en quatre apartats. Al primer apartat s'exposa una descripció de les propietats físico-químiques dels diferents ILs estudiats. El segon apartat conté l'estudi de diferents sondes redox de reducció i oxidació en dissolvents orgànics clàssics i finalment els dos apartats següents tracten de l'estudi d'aquestes sondes redox de reducció i oxidació en els ILs estudiats.

Els ILs que es mostren a la taula 2.1 són els que s'han estudiat en aquest treball. En aquesta taula s'ha abreujat el nom dels ILs. A la taula 2.2 es mostra el nom del catió i de l'anió abreujats acompanyats de la fórmula corresponent. Dins d'aquest apartat s'han estudiat tres propietats que fa que cada uns dels ILs siguin útils per una aplicació o per una altra. Aquestes propietats físico-químiques són: el punt de fusió, la conductivitat i el rang de potencial.

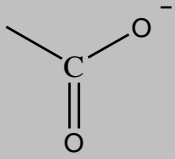
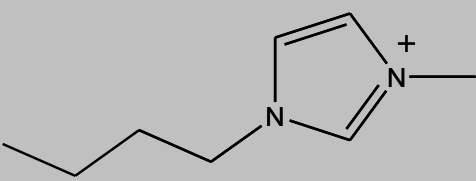
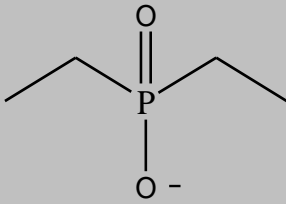
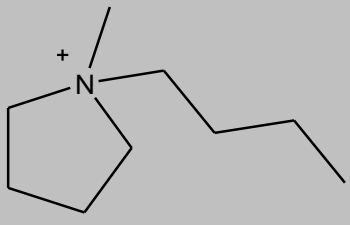
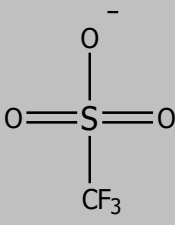
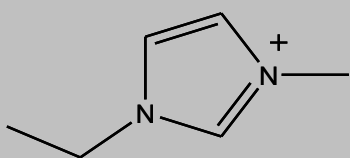
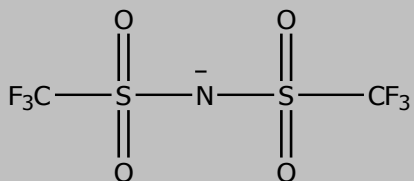
A336BF <sub>4</sub>	BMIMAcO	BMPMAcO	EMIMAcO
A336Cl	BMIMBF <sub>4</sub>		EMIMCl
A336TFSI	BMIMPF <sub>6</sub>		EMIMDEP
	BMIMTFSI		EMIMOTf
			EMIMPF <sub>6</sub>
			EMIMTFSI

**Taula 2.1.** ILs estudiats.

### 2.1 Propietats físico-químiques dels ILs emprats

#### 2.1.1 Punt de fusió

No tots els ILs estudiats en aquest treball són líquids a temperatura ambient. Tres d'ells es troben en estat sòlid i són els que es mostren a la taula 2.3. El punt de fusió es va determinar escalfant el IL sòlid fins que va canviar de fase i en aquest punt es va anotar la temperatura.

Cations		Anions	
A336 <sup>+</sup>	$\text{CH}_3 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_6 \text{CH}_3)_3$	AcO <sup>-</sup>	
Triheptilmetilamoni		Acetat	
BMIM <sup>+</sup>		DEP <sup>-</sup>	
Butilmetilimidiazoli		Dietilfosfat	
BMPPM <sup>+</sup>		OTf <sup>-</sup>	
Butilmetilpirrolidini		Triflat	
EMIM <sup>+</sup>		TFSI <sup>-</sup>	
Etilmetilimidazoli		Bis(trifluorometasulfoxic)imida	

**Taula 2.2.** Representació dels diferents cations i anions que formen els ILs estudiats.

Líquid iònic	Punt de fusió (°C)
BMPMAcO	97.0±0.1
EMIMCl	105.0±0.1
EMIMPF <sub>6</sub>	107.0±0.1

**Taula 2.3.** Valors del punt de fusió dels ILs que es troben en estat sòlid a temperatura ambient.

El fet que aquests ILs siguin sòlids és degut a la naturalesa del catió i de l'anió.[1] Com ja s'ha mencionat a la introducció del treball, el punt de fusió és més elevat quan els cations són més petits i més simètrics. Amb aquestes premisses podem dir que de tots els cations que s'han estudiat, el catió EMIM<sup>+</sup> és el catió més petit i el més simètric, com a conseqüència els ILs formats per aquest catió tenen el punt de fusió més elevat. L'altre IL que es troba sòlid a temperatura ambient està format per un catió, el BMPM<sup>+</sup>, que és també bastant simètric, però no tant com el EMIM<sup>+</sup> per tant el punt de fusió és una mica més baix.

#### 2.1.2 Conductivitat

Una altra propietat important en els ILs és la conductivitat (en  $\mu\text{S/cm}$ ), a la taula 2.4 es mostren els diferents valors mesurats. El valor de la conductivitat es mesura a 24.0 °C, excepte els ILs que es troben en estat sòlid a temperatura ambient. En aquest últims, es va fer el canvi de fase de sòlid a líquid augmentant la temperatura i un cop ja es troben en estat líquid s'ha realitzat la mesura.

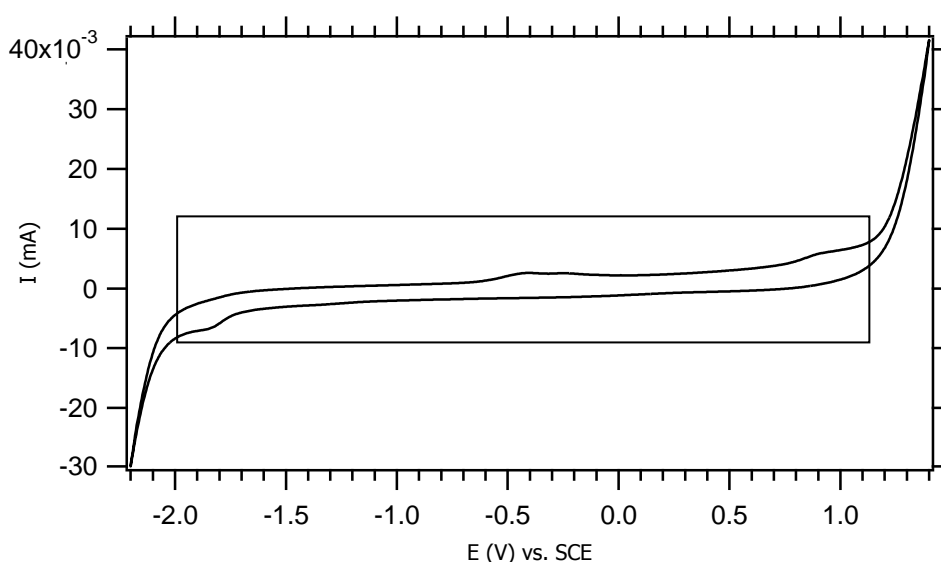
Líquid iònic	Conductivitat ( $\mu\text{S/cm}$ )	Líquid iònic	Conductivitat ( $\mu\text{S/cm}$ )
A336BF <sub>4</sub>	39.7	BMPMAcO *	2430
A336Cl	80		
A336TFSI	84	EMIMAcO	1870
		EMIMCl *	6570
BMIMAcO	434	EMIMDEP	566
BMIMBF <sub>4</sub>	820	EMIMOTf	3480
BMIMPF <sub>6</sub>	3920	EMIMPF <sub>6</sub> *	9060
BMIMTFSI	1327	EMIMTFSI	3890

**Taula 2.4.** Valors de la conductivitat dels ILs estudiants.

La conductivitat, tal com mostra la taula 2.4 depèn del tamany dels ions. [1] Si ens fixem amb la grandària els cations, el catió més gran és el A336<sup>+</sup> i per tant són els ILs que tenen una conductivitat més baixa, seguits pels BMIM<sup>+</sup> i EMIM<sup>+</sup> que són d'igual valor.

### 2.1.3 Rang de potencial

La última propietat físico-química estudiada és el rang de potencial. Per tal de determinar aquesta propietat s'ha fet una voltametria cíclica a 5 ml de cadascun dels ILs. En tots els casos s'ha utilitzat com a elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm i una velocitat d'escombrat de 500 mV/s. Com a exemple es mostra la corba I-E pel IL EMIMAcO, figura 2.1. A partir de la corba I-E obtinguda es va determinar el rang de potencial del IL, es pot veure a la dreta la de la corba on el dissolvent es comença a oxidar (1.2 V) i a l'esquerra de la corba on el dissolvent es comença a reduir (-2.0 V).



**Figura 2.1.** Corba I-E del IL EMIMAcO. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C. El requadre en negra representa el rang de potencial útil.

A la taula 2.5 es resumeixen els valors del rang de potencial dels ILs estudiats. La primera columna és el valor del rang de potencial, la segona columna és el valor del potencial on el IL es comença a reduir i la última columna és el valor del potencial on el IL es comença a oxidar.



Líquid iònic	E(V)	E <sub>red</sub> (V)	E <sub>oxi</sub> (V)
A336BF <sub>4</sub>	3.6	-2.0	1.6
A336Cl	3.0	-2.0	1.0
A336TFSI	4.0	-2.0	2.0
BMIMAcO	3.3	-2.2	1.1
BMIMBF <sub>4</sub>	4.3	-2.1	2.2
BMIMPF <sub>6</sub>	3.7	-2.0	1.7
BMIMTFSI	4.6	-2.2	2.4
BMPMAcO	3.7	-2.4	1.3
EMIMAcO	3.2	-2.0	1.2
EMIMCl	2.8	-2.0	0.8
EMIMDEP	3.3	-2.0	1.3
EMIMOTf	4.3	-2.2	2.1
EMIMPF <sub>6</sub>	4.3	-2.0	2.3
EMIMTFSI	4.0	-2.0	2.0

**Taula 2.5.** Valors del rang de potencial dels ILs estudiats.

Es pot observar que els valors de potencial del límit catòdic no varien molt d'un IL a un altre, tots són al voltant de -2 V, és a dir, la facilitat per reduir el catió és semblant en tots els casos estudiats. Els valors de potencial del límit aniònic estan compresos entre 0.8 V pel que fa l'anió Cl<sup>-</sup> i 2.4 V pel que fa l'anió TFSI<sup>-</sup>. Es pot observar que hi ha diferències en el comportament del mateix anió segons el IL.

En conclusió, els ILs que millor s'adapten a les tècniques electroquímiques són líquids a temperatura ambient, són bons conductors i tenen un ampli rang de potencial.

- BMIMAcO, BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMIMTFSI són els que compleixen aquestes característiques.
- A336BF<sub>4</sub>, A336Cl i A336TFSI tot i tenir un ampli rang de potencial i ser líquids a temperatura ambient tenen una conductivitat baixa.

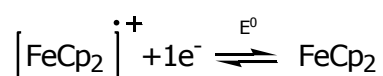
- EMIMAcO, EMIMCl, EMIMDEP, EMIMOTf, EMIMPF<sub>6</sub> i EMIMTFSI tenen un comportament divers; alguns d'ells es troben en estat sòlid però el rang de potencial i les conductivitats són similars als BMIMX.
- BMPMAcO és sòlid a temperatura.

Els ILs presenten un potencial de reducció que està relacionat amb la naturalesa del catió que el forma, essent el catió, BMPM<sup>+</sup>, el més difícilment reduïble.

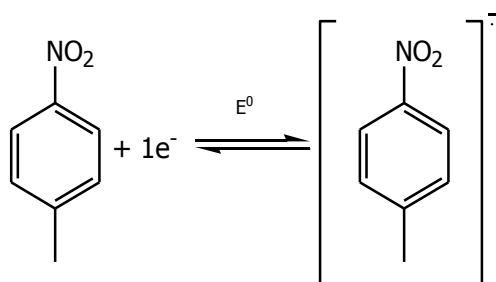
El límit anòdic depèn del potencial d'oxidació de l'anió que forma el IL, essent l'anió, Cl<sup>-</sup> el més fàcilment oxidable i els anions fluorats els més difícilment oxidables. Tenint en compte les observacions anteriors el IL ideal estaria format pel catió BMPM<sup>+</sup> i l'anió TFSI<sup>-</sup>.

## 2.2 Sondes electroquímiques en dissolvents orgànics apròtics

S'han escollit com a sondes electroquímiques o substàncies patró el ferrocè (sonda d'oxidació): [2]



i el *p*-nitrotoluenè (sonda de reducció): [2]



S'entén per sonda electroquímica o substància patró aquell compost que forma cations radicals estables - en cas de l'oxidació - i anions radicals estables - en cas de la reducció- respectivament en el temps que dura la voltametria cíclica. És a dir, compostos que presenten una oxidació i una reducció monoelectrònica ràpida. En permet determinar

pels diferents sistemes experimentals el valor del potencial estàndard,  $E^0$ , l'amplada de pic,  $\Delta E_p$ , i la funció de corrent,  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  corresponen a aquesta transferència monoelectrònica.

Com a dissolvents orgànics apròtics s'han utilitzat la dimetilformamida (DMF) i l'acetonitril (ACN) que tenen una constant dielèctrica de 37 i propilencarbonat (PC) que el valor de la constant dielèctrica és 64.

### 2.2.1 Ferrocè

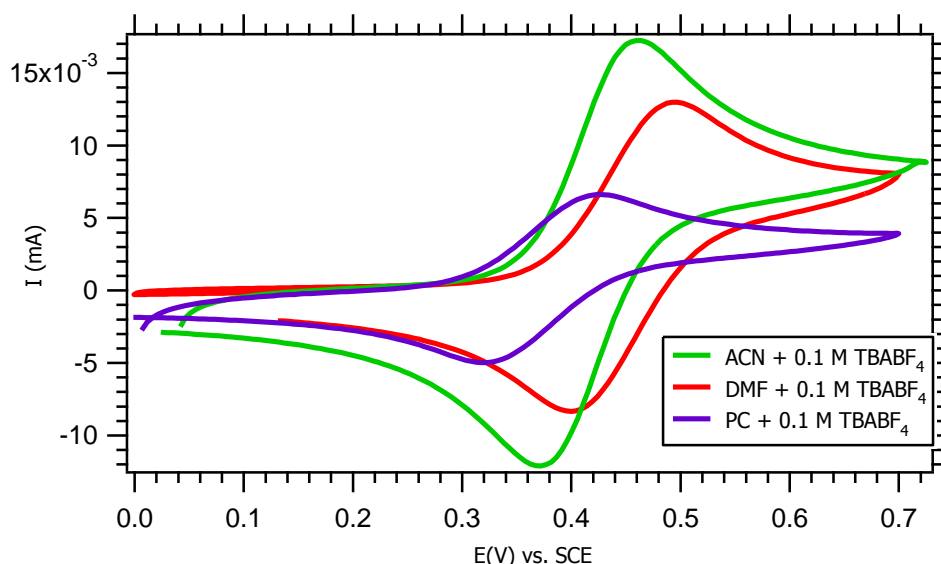
L'estudi mitjançant la tècnica de voltametria cíclica de 5 ml d'una dissolució 5 mM de ferrocè en DMF + 0.1 M tetraborofluorat de tetrabutilamoni (TBABF<sub>4</sub>), a diferent velocitats d'escombrat ( $v$ ) permet obtenir els valors de intensitat de pic  $I_p$ , potencial de pic anòdic,  $E_{pa}$ , potencial de pic catòdic,  $E_{pc}$ ,  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ . Els valors es mostren a la taula 2.6.

$v$ (V/s)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$c$ (mM)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E^0$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
0.5	11.86	5.00	0.53	0.42	0.48	64	3.35
0.1	5.58	5.00	0.52	0.43	0.48	64	3.53
0.3	9.47	5.00	0.53	0.43	0.48	69	3.46
0.5	11.71	5.00	0.53	0.42	0.48	73	3.31
0.7	13.74	5.00	0.54	0.42	0.48	76	3.28
1.0	16.22	5.00	0.54	0.41	0.48	77	3.24
0.5	11.82	5.00	0.53	0.42	0.48	70	3.34

**Taula 2.6.** Característiques electroquímiques d'una dissolució 5 mM de ferrocè en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>.

En el rang de velocitat estudiades, el ferrocè mostra una única ona d'oxidació amb  $E^0$  de 0.48 V amb una amplada de pic de l'orde de 71 mV. L'ona és monoelectrònica [2] i el valor de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  és 3.40 que correspon a un electró per l'elèctrode treball utilitzat en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>.

Al realitzar un estudi sistemàtic per la tècnica de voltametria cíclica en ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> i PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> per l'oxidació electroquímica del ferrocè, s'observa un comportament similar al que presenta la dissolució de ferrocè en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, figura 2.2. És a dir una única ona monoelectrònica corresponen a una transferència ràpida. Els valors, a 24°C de  $E^0$ , de  $\Delta E_p$ , i de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  es mostren a la taula 2.7.



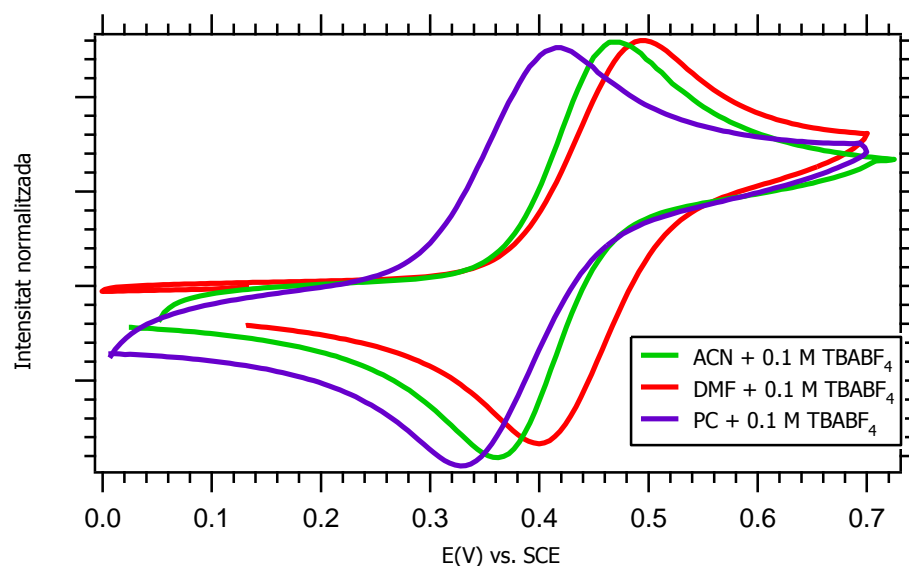
**Figura 2.2.** Corbes I-E de dissolucions 5 mM de ferrocè en els diferents dissolvents + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C.

	<b>E° (V)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub>(mV)</b>	<b><math>\frac{I_p}{c\sqrt{v}}</math></b>
<b>ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	0.39±0.01	59±1	4.67±0.08
<b>DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	0.48±0.01	71±1	3.40±0.01
<b>PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	0.40±0.01	61±1	1.83±0.04

**Taula 2.7.** Valors de E° , ΔE<sub>p</sub> i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  una dissolució de 5 mM de ferrocè en els diferents dissolvents + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>.

Els valors de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  mostrats a la taula 2.7 corresponen al procés monoelectrònic d'oxidació del ferrocè utilitzant sempre el mateix elèctrode de treball i diferents dissolvents. La diferència de valors es pot atribuir als valors del coeficient de difusió del ferrocè en els tres dissolvent utilitzats.

La figura 2.3, representa les intensitats normalitzades pels dissolvent emprats respecte de la DMF. Aquesta normalització s'ha dut a terme fent els quocients: ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  DMF) / ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  ACN) i ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  DMF) / ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  PC) que són respectivament 0.73 i 1.86 per aconseguir una directe comparació entre les corbes I-E obtingudes.



**Figura 2.3.** Corbes I-E de dissolucions 5 mM de ferroccèn en els diferents dissolvents + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

### 2.2.2 *p*-nitrotoluenè

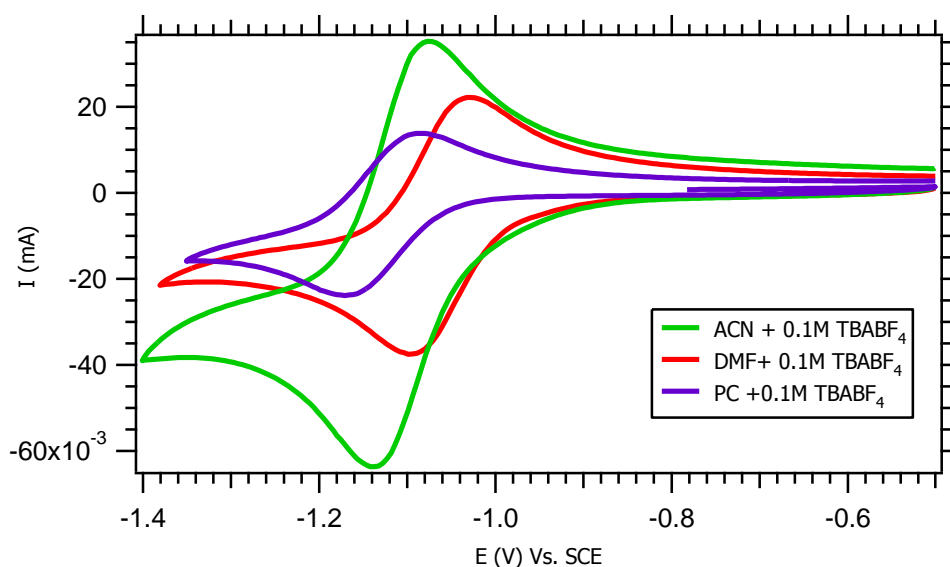
Un estudi mitjançant la tècnica de voltametria cíclica de 5ml d'una dissolució 13.17 mM de *p*-nitrotoluenè en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, a diferent velocitats d'escombrat (*v*) permet obtenir els valors de *I*<sub>p</sub>, *E*<sub>pa</sub>, *E*<sub>pc</sub>, *E*<sup>0</sup>, Δ*E*<sub>p</sub> i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ . Els valors es mostren la taula 2.8.

<i>v</i> (V/s)	<i>I</i> <sub>p</sub> (μA)	<i>c</i> (mM)	<i>E</i> <sub>pa</sub> (V)	<i>E</i> <sub>pc</sub> (V)	<i>E</i> <sup>0</sup> (V)	Δ <i>E</i> <sub>p</sub> (mV)	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
0.5	31.65	13.17	-1.03	-1.10	-1.06	66	3.40
0.1	12.99	13.17	-1.03	-1.10	-1.06	59	3.12
0.3	22.22	13.17	-1.03	-1.10	-1.06	56	3.08
0.5	28.97	13.17	-1.03	-1.10	-1.06	59	3.11
0.7	34.51	13.17	-1.03	-1.10	-1.06	59	3.13
1.0	41.97	13.17	-1.03	-1.10	-1.06	59	3.19
0.5	28.22	13.17	-1.03	-1.10	-1.06	60	3.03

**Taula 2.8.** Característiques electroquímiques d'una dissolució de 13.17 mM de *p*-nitrotoluenè en DMF +0.1M TBABF<sub>4</sub>. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm i 24.0 °C

En el rang de velocitat estudiades, el *p*-nitrotoluen mostra una única ona de reducció amb  $E^0$  de -1.06 V i amb una amplada de pic de l'ordre de 58 mV. L'ona és monoelectrònica [2] i el valor de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  és 3.13 que correspon a un electró per l'electrode treball utilitzat en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>.

Al realitzar un estudi sistemàtic per la tècnica de voltametria cíclica en ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> i PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> la reducció del *p*-nitrotoluen, mostra un comportament similar al que presenta la dissolució de *p*-nitrotoluen en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, figura 2.4. És a dir, una única ona monoelectrònica corresponen a una transferència ràpida. Els valors, a 24°C,  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  es mostren a la taula 2.9.



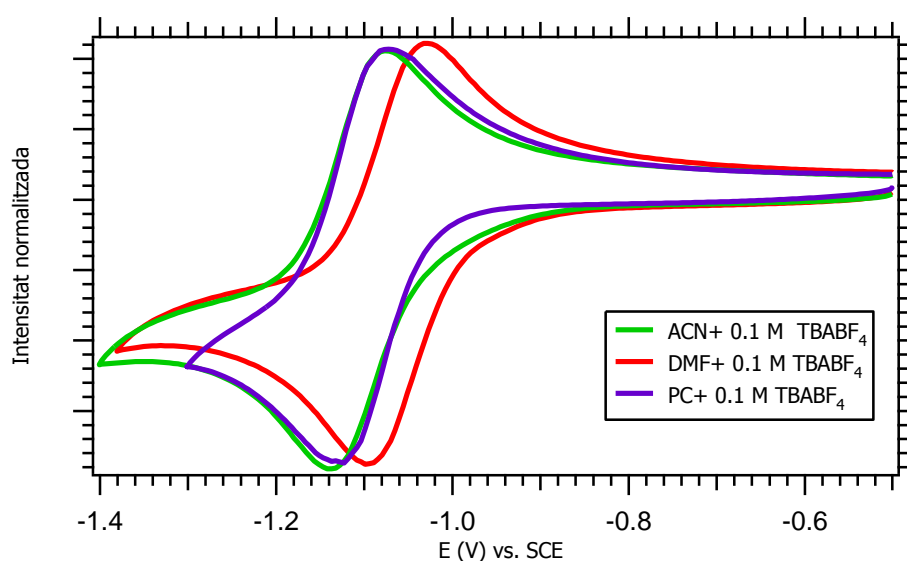
**Figura 2.4.** Corbes I-E de dissolucions 13.17 mM de *p*-nitrotoluen en els diferents dissolvents + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

	$E^0$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
<b>ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.10±0.01	55±3	4.41±0.01
<b>DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.06±0.01	58±2	3.13±0.08
<b>PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.13±0.01	61±3	2.10 ±0.01

**Taula 2.9.** Valors de  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  una dissolució 13.17 mM de *p*-nitrotoluen en els diferents dissolvents + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>.

Els valors de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  mostrats a la taula 2.9 corresponen al procés monoelectrònic de reducció del *p*-nitrotoluen utilitzant sempre el mateix elèctrode de treball i diferents dissolvents. La diferència de valors es pot atribuir als valors del coeficient de difusió del *p*-nitrotoluen en els tres dissolvent utilitzats.

La figura 2.5, representa les intensitats normalitzades pels dissolvents emprats respecte de la DMF. Aquesta normalització s'ha dut a terme fent els quocients:  $(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ DMF}) / (\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ ACN})$  i  $(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ DMF}) / (\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ PC})$  que són respectivament 0.71 i 1.62 per aconseguir una directe comparació entre les corbes I-E obtingudes.



**Figura 2.5.** Corbes I-E de dissolucions 13.17 mM de *p*-nitrotoluen en els diferents dissolvents + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

El ferrocè i *p*-nitrotoluen es comporten com a sondes electroquímiques d'oxidació i reducció respectivament en els dissolvents ACN, DMF i PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> aquest estudi ha permès la calibració de l'elèctrode de treball.

### 2.3 Sondes electroquímiques en ILs de segona generació

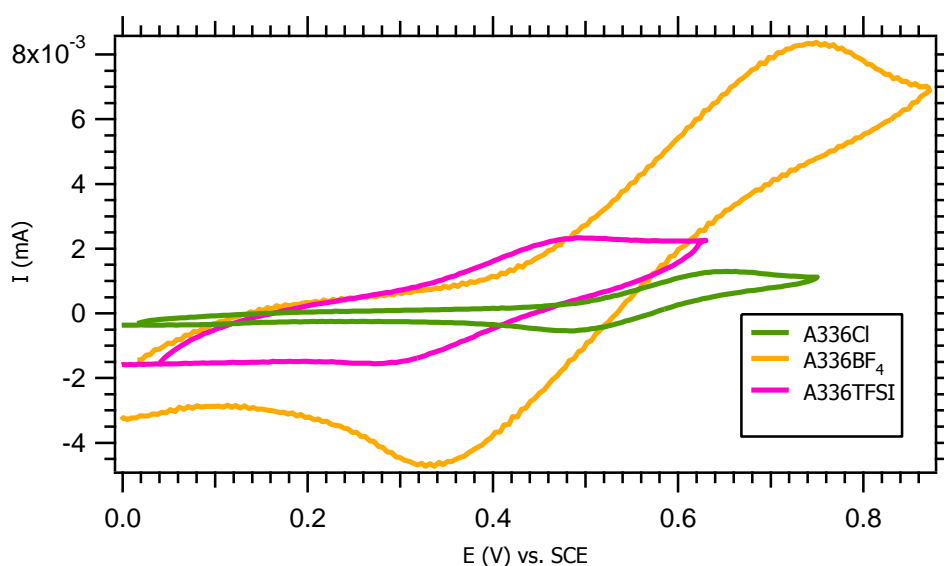
En els ILs BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMIMTFSI s'ha estudiat el comportament com a sonda electroquímica del ferrocè i del *p*-nitrotoluen. [3] En els tres medis utilitzats les dos sondes es comporten de manera similar que en els dissolvents orgànics apròtics, és a dir, presenten ones monoelectròniques d'oxidació i reducció respectivament. No obstant,

s'observa tant un desplaçament en el valor de  $E^0$ , que s'explica per la solvatació selectiva dels ions radicals formats, com una forta disminució de la funció de corrent degut a la viscositat del dissolvent i el coeficient de difusió del substrat.

### 2.3.1 Ferrocè en ILs

- Família A336<sup>+</sup>

Les corbes I-E de dissolucions 7.5 mM de ferrocè en A336BF<sub>4</sub>, A336Cl, A336TFSI a 500 mV/s utilitzant un disc de carboni vítri (d=0.9 mm) com elèctrode de treball es representen a la figura 2.6. Aquestes corbes I-E no estan ben definides, la seva forma no permet fer mesures de les seves característiques electroquímiques. Una causa pot ser l'alta resistivitat del medi deguda a les baixes conductivitats d'aquests ILs.

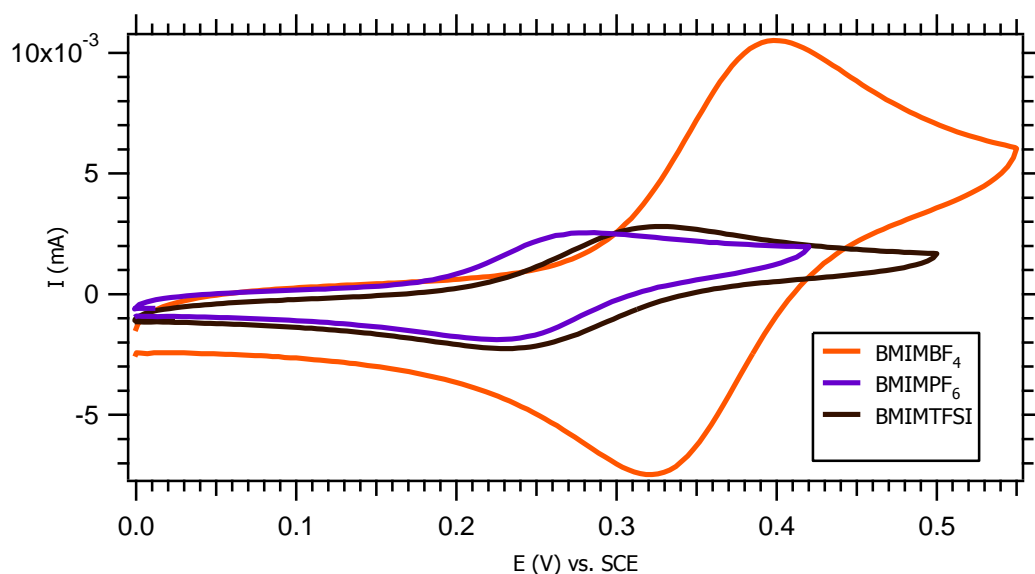


**Figura 2.6.** Corbes de I-E de dissolucions 7.5 mM de ferrocè. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

- Família BMIM<sup>+</sup>

Les corbes I-E de dissolucions 7.5 mM de ferrocè en BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMIMTFSI a 500 mV/s utilitzant un disc de carboni vítri (d=0.9 mm) com elèctrode de treball es representen a la figura 2.7. Aquestes corbes I-E estan ben definides i corresponen a una transferència monoelectrònica ràpida, per tant, és possible fer mesures de les seves característiques electroquímiques.





**Figura 2.7.** Corbes de I-E de dissolucions 7.5 mM de ferrocè. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

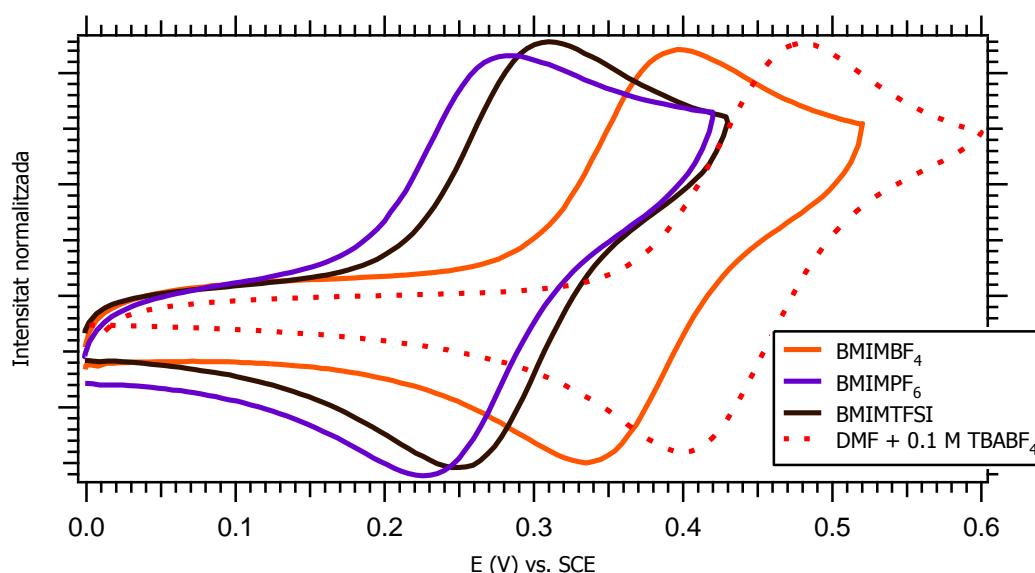
L'estudi mitjançant la tècnica de voltametria cíclica de 5 ml d'una dissolució 7.5 mM de ferrocè en els BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMINTFSI a diferents velocitats d'escombrat ( $v$ ) permet obtenir els valors de  $I_p$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ . La taula 2.10 resumeix a efectes comparatius els valors, a 24°C, de  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> i els BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMINTFSI.

	$E^0$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
<b>DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	0.48±0.01	71±1	3.40±0.01
<b>BMIMBF<sub>4</sub></b>	0.36±0.01	56±3	1.22±0.02
<b>BMIMPF<sub>6</sub></b>	0.25±0.01	51±3	0.34±0.01
<b>BMINTFSI</b>	0.28±0.01	61±4	0.32±0.02

**Taula 2.10.** Valors de per 24 °C de  $E^0$ , de  $\Delta E_p$  i de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  una dissolució de 7.5 mM de ferrocè en DMF +0.1 M TBABF<sub>4</sub>, BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMINTFSI.

La diferència entre els valors de la funció de corrent entre les ones monoelectròniques corresponen a l'oxidació del ferrocè en els diferents dissolvents, taula

2.10, està relacionada amb els diferents valors de coeficient de difusió del ferroçè en aquests dissolvents. Per tenir una comparació directe entre les ones d'oxidació s'ha normalitzat les intensitats en relació a la DMF de la següent manera;  $(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ DMF}) / (\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ BMIM BF}_4)$ ,  $(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ DMF}) / (\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ BMIM PF}_6)$  i  $(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ DMF}) / (\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ BMIM TFSI})$  que són respectivament, 2.79, 10.00 i 10.63, figura 2.8.



**Figura 2.8.** Corbes de I-E de dissolucions 7.5 mM de ferroçè. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

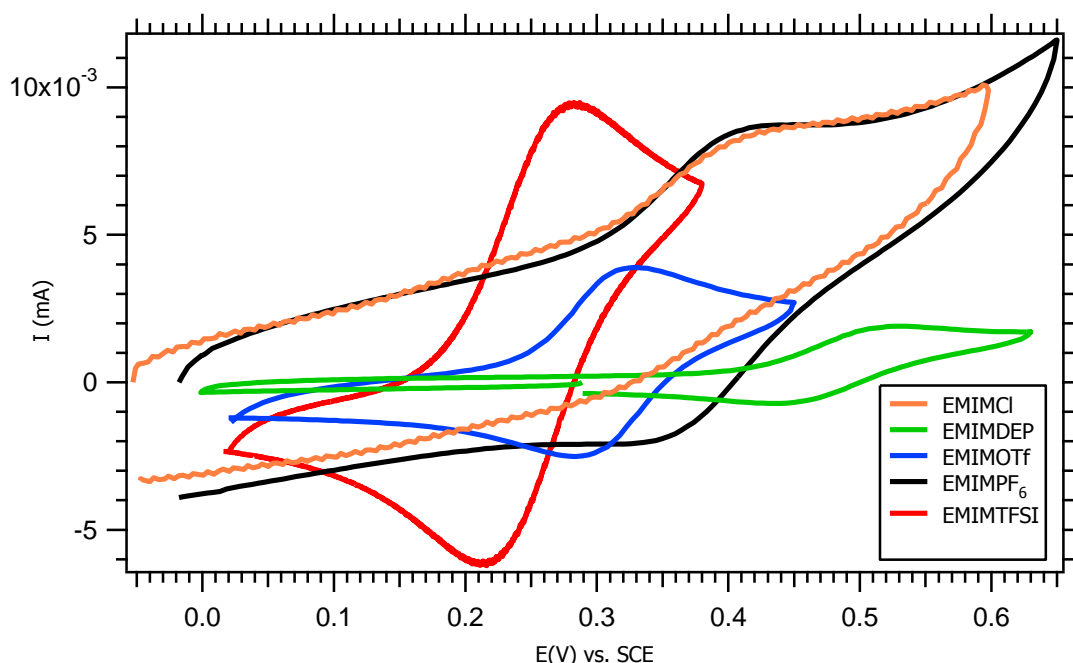
El desplaçament de  $E^0$  -corresponent a l'oxidació monoelectrònica del ferroçè- cap a valors menys positius al passar de DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> als BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMIMTFSI, taula 2.11, es pot explicar per la solvatació de l'espècie formada a l'oxidació pels anions presents al medi. Els ILs estan formats per cations i anions, per tant la solvatació i la variació de  $E^0$  es pot explicar per la seva naturalesa.

Dissolucions de ferroçè en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> i en BMIMBF<sub>4</sub> es diferencien per la quantitat d'anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> en dissolució. L'anió BF<sub>4</sub><sup>-</sup> és més petit que l'anió PF<sub>6</sub><sup>-</sup> així, degut el tamany del anió s'esperaria que el BF<sub>4</sub><sup>-</sup> solvates millor al que el PF<sub>6</sub><sup>-</sup> però el que s'observa experimentalment és just el contrari. Amb tot, s'ha de tenir en compte que l'anió BF<sub>4</sub><sup>-</sup> és un anió menys polaritzable i una base més forta que l'anió PF<sub>6</sub><sup>-</sup> així, es pot assumir que l'anió BF<sub>4</sub><sup>-</sup> té una tendència més gran a interaccionar amb l'hidrogen del catió imidazoli, és a dir, el medi hi ha una menor quantitat d'anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> lliures per estabilitzar el catió radical format electroquímicament. En canvi, el PF<sub>6</sub><sup>-</sup> actua com un anió lliure i per això solvata millor els

cations radicals electrogenerats. Aquests fets estan descrits en uns estudis de complexos de ruteni (II). [4] El comportament del anió TFSI<sup>-</sup>, similar al de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, es pot atribuir a la distribució de carga.

- Família EMIM<sup>+</sup>

Les corbes I-E de dissolucions 7.5 mM de ferrocè en EMIMCl, EMIMDEP, EMIMOTf, EMIMPF<sub>6</sub> i EMIMTFSI a 500 mV/s utilitzant un elèctrode de disc de carboni vítri (d=0.9 mm) es representen la figura 2.9. Hi ha corbes ben definides i que corresponen a una transferència monoelectrònica ràpida pels ILs EMIMOTf i EMIMTFSI. Les corbes I-E que corresponen a la utilització del ILs EMIMCl, EMIMDEP i EMIMPF<sub>6</sub> no permeten fer mesures de les seves característiques electroquímiques.



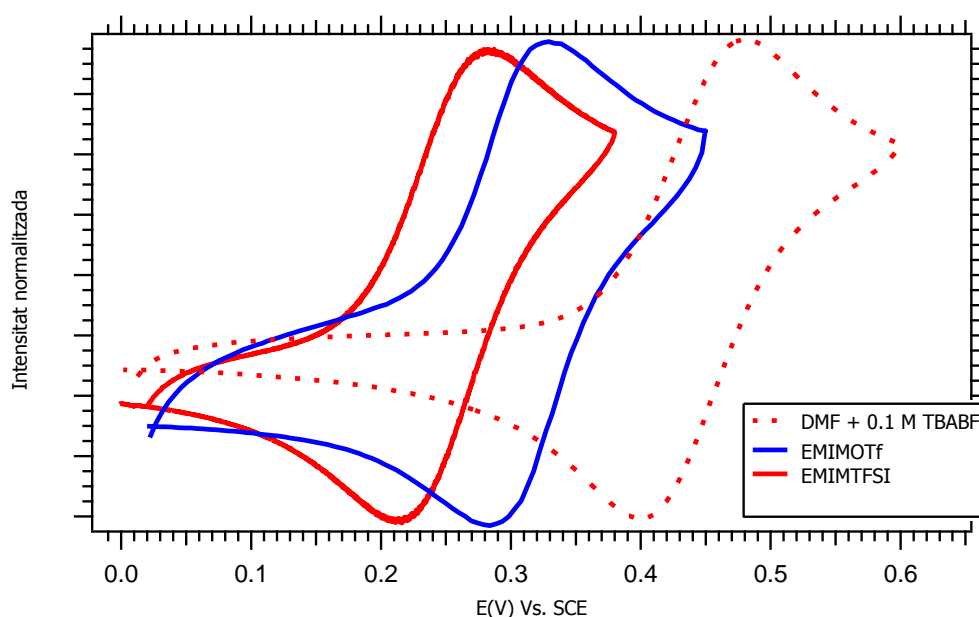
**Figura 2.9.** Corbes de I-E de dissolucions 7.5 mM de ferrocè. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

L'estudi mitjançant la tècnica de voltametria cíclica de 5 ml d'una dissolució 7.5 mM de ferrocè en els EMIMOTf i EMIMTFSI, a diferents velocitats d'escombrat ( $v$ ) permet obtenir els valors de  $I_p$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ . La taula 2.11 resumeix a efectes comparatius els valors, a 24°C, de  $E^0$ , de  $\Delta E_p$  i de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  de DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> i els EMIMOTf i EMIMTFSI.

	$E^0(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
<b>DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	0.48±0.01	71±1	3.40±0.01
<b>EMIMOTf</b>	0.30±0.01	54±1	0.52±0.02
<b>EMIMTFSI</b>	0.25±0.01	57±1	0.61±0.01

**Taula 2.11.** Valors de  $E^0$  per 24 °C de  $E^0$ , de  $\Delta E_p$  i de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  una dissolució de 7.5 mM de ferrocè en en DMF +0.1M TBABF<sub>4</sub>, EMIMOTf i EMIMTFSI.

La diferència entre els valors de la funció de corrent en els diferents dissolvents, taula 2.11, està relacionada amb els diferents valors de coeficient de difusió del ferrocè en aquests dissolvents. Per tenir una comparació directe entre les ones d'oxidació s'ha normalitzat les intensitats en relació a la DMF de la següent manera;  $(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ DMF}) / (\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ EMIMOTf})$  i  $(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ DMF}) / (\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \text{ EMIMTFSI})$  que són respectivament 6.53 i 5.60. figura 2.10.



**Figura 2.10.** Corbes de I-E de dissolucions 5 mM de ferrocè. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

El desplaçament de  $E^0$  de l'oxidació monoelectrònica del ferrocè, cap a valors menys positius al passar de DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> als EMIMOTf i EMIMTFSI, taula 2.11, es pot explicar per la solvatació de l'espècie formada a l'oxidació pels anions presents al medi.

L'anió TFSI<sup>-</sup> presenta un comportament similar en l'oxidació electroquímica del ferrocè tant pel medi BMIM<sup>+</sup>, taula 2.10 com pel medi EMIM<sup>+</sup> taula 2.11, és a dir, un desplaçament cap a valors menys positius d'  $E^0$ . L'anió OTf<sup>-</sup> presenta un comportament similar al TFSI<sup>-</sup> que es pot atribuir a la distribució de carga.

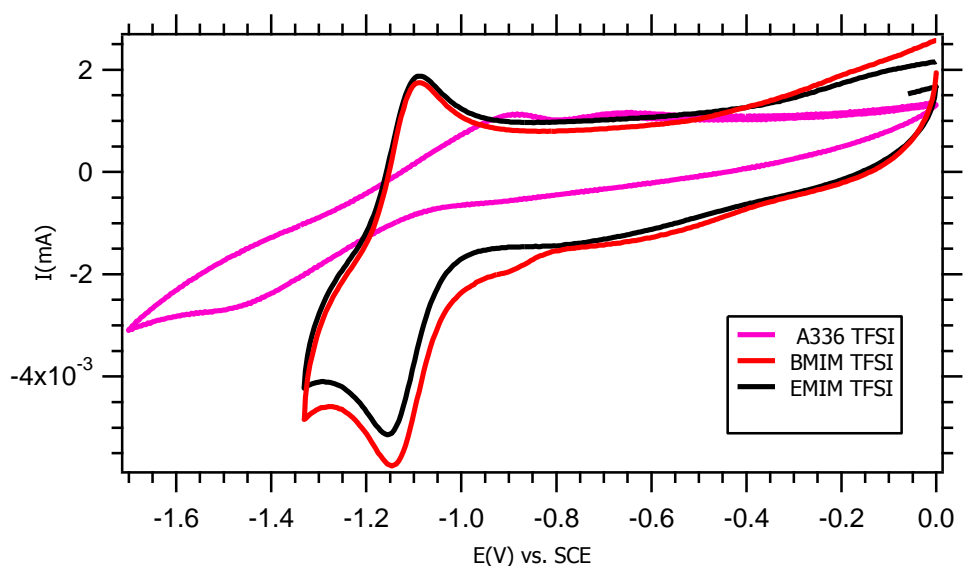
En conclusió, els estudis realitzats han posat en manifest un efecte de solvatació diferenciat de l'espècie formada en el procés d'oxidació segons la naturalesa del IL, és a dir, l'espècie amb carga positiva formada està solvatada pels anions presents al medi.

### 2.3.2 *p*-nitrotoluen en ILs

El *p*-nitrotoluen presenta una ona reversible monoelectrònica a potencials de -1.0 V relacionada amb la formació de l'anió radical estable del *p*-nitrotoluen.[2] Aquest comportament és el mateix tant en els dissolvents clàssics en electroquímica com en els IL estudiats. Els valors dels  $E^0$  varien per la diferent solvatació de l'anió radical format amb els cations presents en el medi. [3] Com la reducció del *p*-nitrotoluen dona lloc a un anió-radical estable, en aquest treball s'ha decidit escollir els tres ILs del nostre estudi que tenen l'anió en comú. Així s'ha pogut estudiar l'efecte del catió en els dissolvents en la formació de l'anió radical del *p*-nitrotoluen per reducció electroquímica. Els dissolvents escollits són A336TFSI, BMIMTFSI i EMIMTFSI.

Les corbes I-E de dissolucions 7.5 mM de *p*-nitrotoluen en A336TFSI, BMIMTFSI i EMIMTFSI a 500 mV/s utilitzant un elèctrode de disc de carboni vítri (d=0.9 mm) es representa a la figura 2.11. Aquestes corbes I-E estan ben definides i corresponen a una transferència monoelectrònica ràpida per tant es possible fer mesures de les seves característiques electroquímiques en el cas dels ILs BMIMTFSI i EMIMTFSI. La resposta electroquímica corresponent a la reducció del *p*-nitrotoluen en IL A336TFSI no es utilitzable.

L'estudi mitjançant la tècnica de voltametria cíclica de 5 ml d'una dissolució 7.5 mM de *p*-nitrotoluen en BMIMTFSI i EMIMTFSI a diferents velocitats d'escombrat ( $v$ ) permet obtenir els valors de  $I_p$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ . La taula 2.12 resumeix a efectes comparatius els valors, a 24°C, de  $E^0$ , de  $\Delta E_p$  i de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  de DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> i els BMIMTFSI i EMIMTFSI.

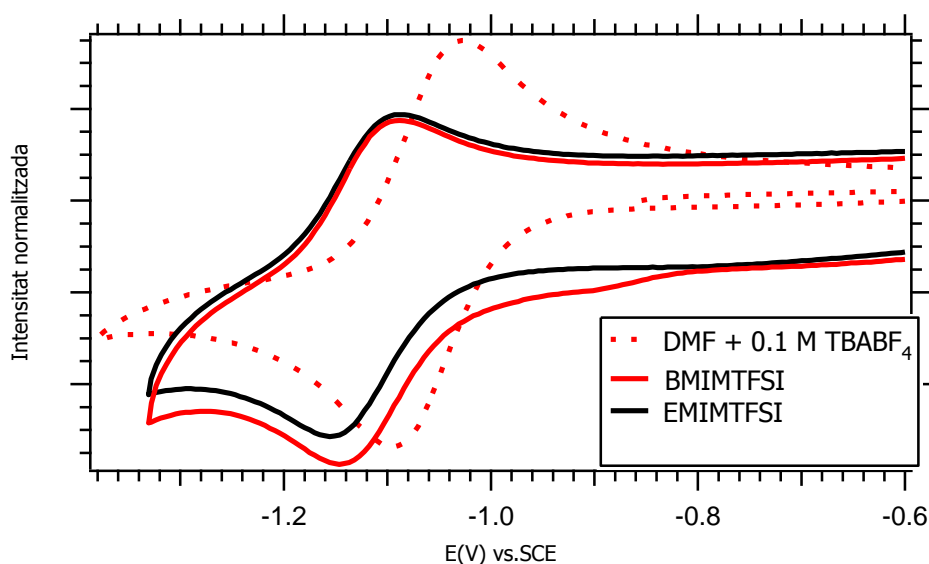


**Figura 2.11.** Corbes de I-E de dissolucions 7.5mM de *p*-nitrotoluen. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

	$E^0$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
<b>DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.06±0.01	58±2	3.13±0.08
<b>BMIMTFSI</b>	-1.12±0.01	63±4	0.60±0.03
<b>EMIMTFSI</b>	-1.12±0.01	61±4	0.56±0.06

**Taula 2.12.** Valors a 24 °C de  $E^0$ , de  $\Delta E_p$  i de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  una dissolució de 7.5 mM de *p*-nitrotoluen en DMF +0.1M TBABF<sub>4</sub>, BMIMTFSI i EMIMTFSI.

La diferència entre els valors de la funció de corrent entre les ones monoelectròniques corresponent a la reducció del *p*-nitrotoluen en els diferents dissolvents, taula 2.12, està relacionada amb el diferents valors de coeficient de difusió del *p*-nitrotoluen en aquests dissolvents. Per tenir una comparació directe entre les ones de reducció s'han normalitzat les intensitats en relació a la DMF de la següent manera ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  DMF) / ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  BMIM TFSI) i ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  DMF) / ( $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  EMIM TFSI) que són respectivament 5.22 i 5.59. Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Corbes de I-E de dissolucions 7.5 mM de *p*-nitrotoluen. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

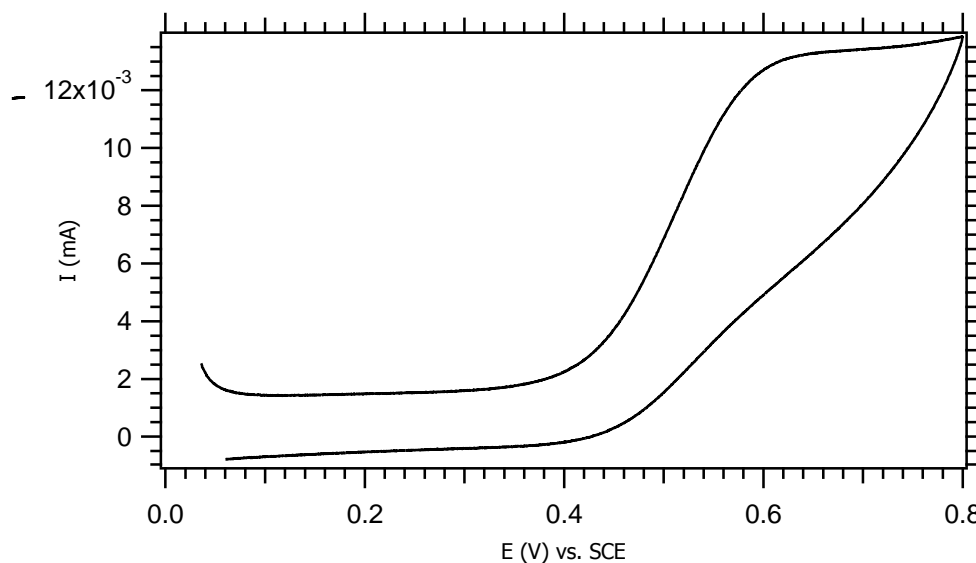
El desplaçament de  $E^0$ , corresponent a la reducció monoelectrònica del *p*-nitrotoluen, cap a valors més negatius al passar de DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> als BMIMTFSI i EMIMTFSI taula 2.12, es pot explicar per la solvatació de l'espècie formada a la reducció pels cations presents al medi. Els nostres resultats mostren que el catió TBA<sup>+</sup> solvata millor que els cations EMIM<sup>+</sup> i BMIM<sup>+</sup>. Aquest es un resultat en discussió a la literatura. [3] Els dos cations estudiats, presenten el mateix efecte per la solvatació del anió radical del *p*-nitrotoluen.

En conclusió, els estudis realitzats han posat en manifest, un efecte de solvatació diferenciat de l'espècie formada en el procés de reducció segons la naturalesa del IL, és a dir, l'espècie amb carga negativa formada està solvatada pels cations presents al medi.

## 2.4 Sondes electroquímiques en ILs de tercera generació

Els ILs de tercera generació estudiats són, BMIMAcO, BMPMAcO, EMIMAcO. Al utilitzar ferrocè com a sonda electroquímica d'oxidació o el *p*-nitrotoluen com a sonda electroquímica de reducció, s'han obtingut corbes I-E que no corresponen a transferències monoelectròniques reversibles, i per tant, no permeten fer mesures de les seves característiques electroquímiques. En els dos casos, l'ona té la forma de la figura 2.13, és a dir una ona irreversible probablement degut a una reacció química associada. En el cas del

ferrocè la reacció possible és una reacció entre el ferrocini i l'anió acetat, mentre que en el cas del *p*-nitrotoluè la reacció possible és una reacció entre el reactiu i aquest mateix anió.

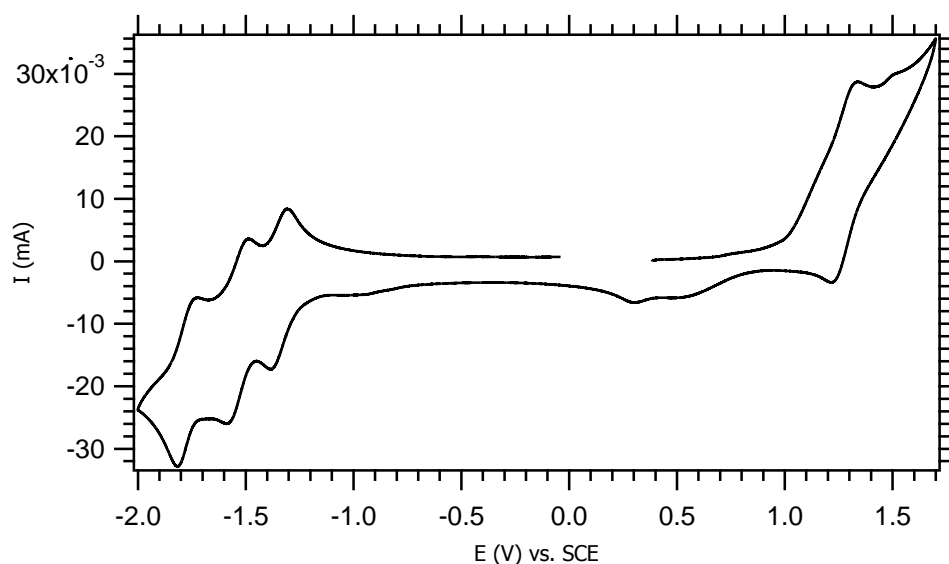


**Figura 2.13.** Corba de I-E de una dissolució 5 mM de ferrocè. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

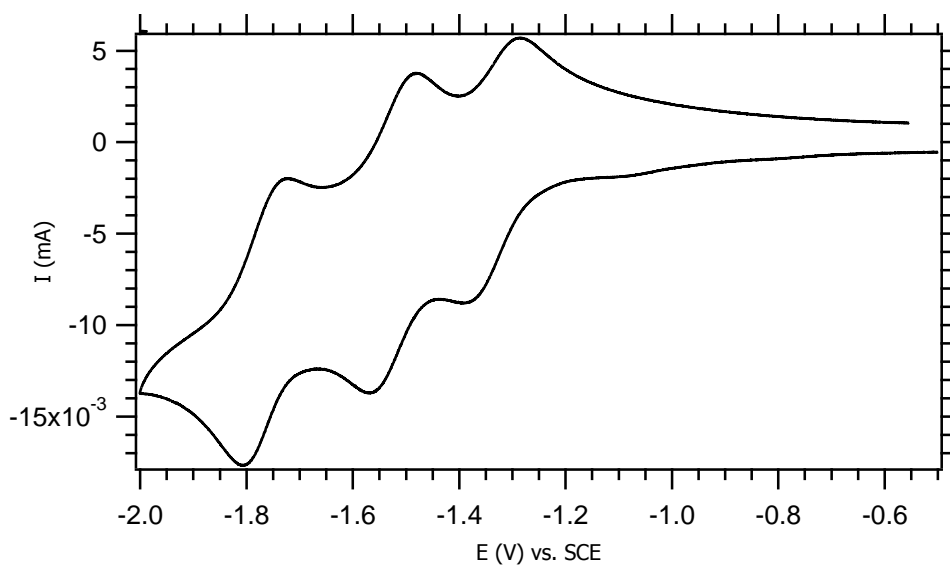
La sonda electroquímica escollida per aquest tipus de IL és el compost tris(2,2' bipyridina)diclororuteni (II) ( $\text{RuL}_3^{+2}$ ). [5] L'estudi d'aquesta nova sonda s'ha iniciat ,com en els casos anteriors, pel seu comportament electroquímic en dissolvents orgànics apròtics i passant posteriorment als diferents ILs de tercera generació.

En la figura 2.14 es mostra la corba de I-E d'una dissolució 4.10 mM de  $\text{RuL}_3^{2+}$  en  $\text{ACN} + 0.1 \text{ M TBABF}_4$ , a 500 mV/s utilitzant un elèctrode de disc carboni vítri ( $d = 0.9 \text{ mm}$ ) com elèctrode de treball. En aquest voltograma podem veure tres ones consecutives de reducció a potencials -1.34, -1.55 -1.82, V i una ona d'oxidació a 1.30 V. Pels ILs de tercera generació el valor límit de potencial anòdic es mou entre 1.1 i 1.3 V (taula 2.5) per tant ens centrarem en l'estudi en reducció de  $\text{RuL}_3^{2+}$ , figura 2.15.





**Figura 2.14.** Corbes de I-E de dissolucions 4.10 mM de  $\text{RuL}_3^{2+}$ , a 24°C. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C



**Figura 2.15.** Corbes de I-E de dissolucions 5mM del  $\text{RuL}_3^{2+}$ . Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C

L'estudi mitjançant la tècnica de voltametria cíclica de 5 ml d'una dissolució 4.10 mM de  $\text{RuL}_3^{+2}$  en ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, a diferents velocitats d'escombrat (v) permet obtenir els valors de  $I_p$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ . Els valors, corresponents a la primera ona de reducció, es mostren a la taula 2.13.

$v(V/s)$	$I_p(\mu A)$	$c(mM)$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E^0(V)$	$\Delta E(mV)$	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
<b>0.5</b>	11.41	4.10	-1.30	-1.38	-1.34	59	3.94
<b>0.1</b>	5.19	4.10	-1.30	-1.38	-1.34	58	4.01
<b>0.3</b>	9.34	4.10	-1.30	-1.38	-1.34	63	4.16
<b>0.5</b>	11.92	4.10	-1.30	-1.39	-1.34	67	4.12
<b>0.7</b>	14.33	4.10	-1.30	-1.40	-1.35	75	4.18
<b>1.0</b>	16.67	4.10	-1.30	-1.40	-1.35	71	4.07
<b>0.5</b>	11.57	4.10	-1.30	-1.39	-1.35	68	4.00

**Taula 2.13.** Taula de valors obtinguts del resultat de les corbes I-E d'una dissolució de 4.10 mM  $RuL_3^{2+}$  amb 0.1M TBABF<sub>4</sub> en ACN.

En el rang de velocitat estudiades, la primera ona de reducció del  $RuL_3^{2+}$  en ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> és monoelectrònica (la funció de corrent té el mateix valor que la funció de corrent que el ferro) i correspon una transferència electrònica ràpida (amb una amplada de pic 65 mV) i un  $E^0$  de -1.34 V.

Al realitzar un estudi sistemàtic per la tècnica de voltametria cíclica en DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> i PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> per la reducció electroquímica del  $RuL_3^{2+}$ , s'observa un comportament similar al que presenta la dissolució de  $RuL_3^{2+}$  en ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub>. És a dir, tres ones monoelectròniques successives. La taula 2.14 recull els valors, a 24°C,  $E^0$ , de  $\Delta E_p$ , i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  per la primera ona de reducció del  $RuL_3^{2+}$ .

	$E^0(V)$	$\Delta E_p (mV)$	$\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$
<b>ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.38±0.01	65±6	4.10±0.12
<b>DMF+ 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.34±0.01	46±2	3.4±0.01
<b>PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.39±0.01	72±4	1.16±0.07

**Taula 2.14.** Valors de  $E^0$ ,  $\Delta E_p$  i  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  de  $RuL_3^{2+}$  2.25 mM, una dissolució de 4.10 mM ACN + 0.1M TBABF<sub>4</sub>, en DMF + 0.1M TBABF<sub>4</sub> i una dissolució de 1.55 mM PC + 0.1M TBABF<sub>4</sub>.

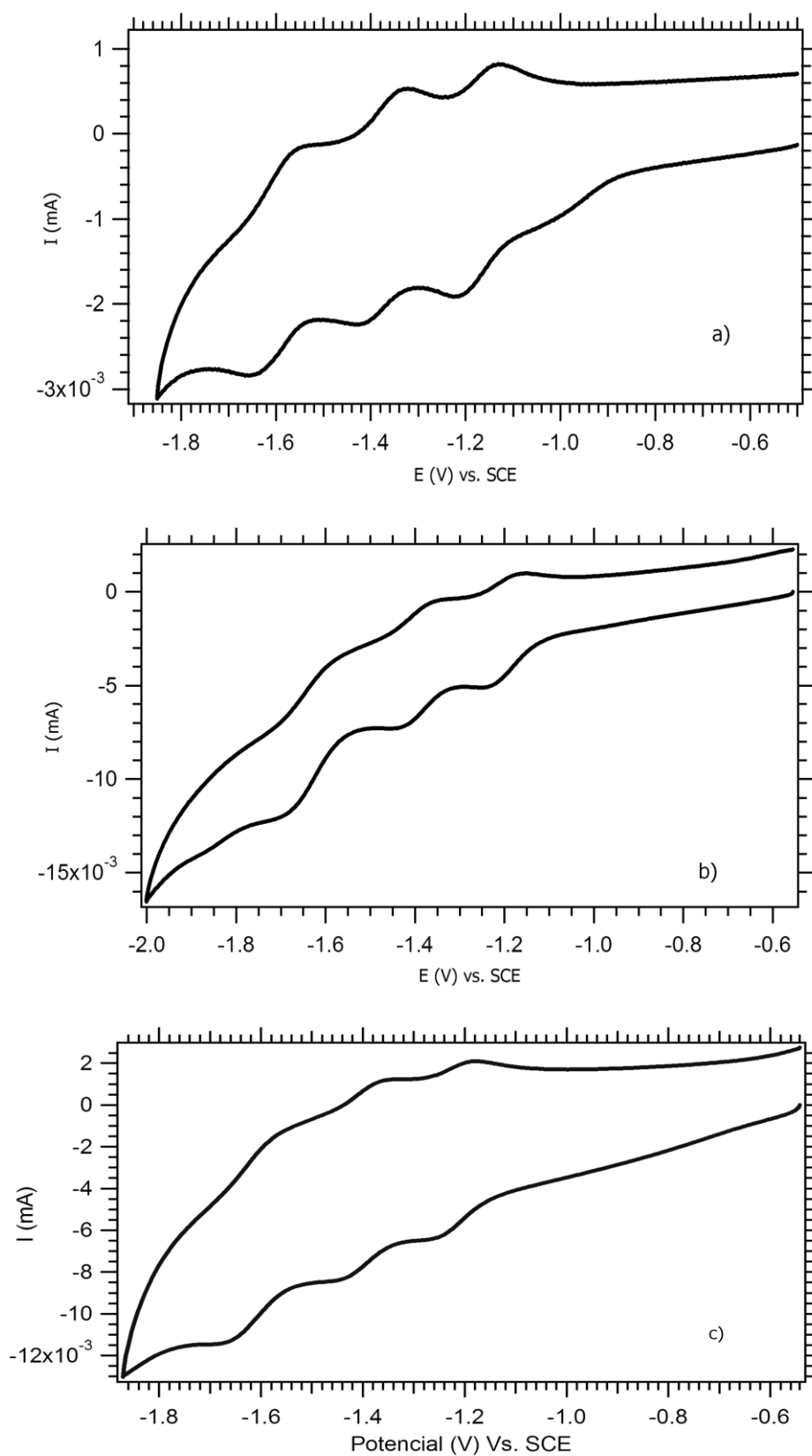
Els valors de  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$  mostrats a la taula 2.14 corresponen al procés monoelectrònic de reducció del  $\text{RuL}_3^{2+}$  utilitzant sempre el mateix elèctrode de treball i diferents dissolvents. La diferència de valors es pot atribuir als valors del coeficient de difusió del  $\text{RuL}_3^{2+}$  en els tres dissolvent utilitzats. En ACN, [6] els valors de coeficients de difusió del  $\text{RuL}_3^{2+}$  i del ferroccèn són  $1.8 \cdot 10^{-5}$  i  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$  i ens ha permès -donat els idèntics valors de funció de corrent, en les mateixes condicions experimentals- afirmar que el procés és monoelectrònic. En conseqüència si coneixem el valor de la funció de corrent amb els altres dissolvents i donat que el procés és monoelectrònic podem establir la concentració real de la dissolució utilitzada.

Les corbes I-E de dissolucions de  $\text{RuL}_3^{+2}$  BMIMAcO, BMPMAcO, EMIMAcO es mostren a la figura 2.16 a 500 mV/s utilitzant un elèctrode de disc de carboni vítri (d=0.9 mm). Aquestes corbes I-E estan ben definides i corresponen a tres transferències monoelectròniques ràpides, per tant és possible fer mesures dels seus potencials de pic catòdic. Taula 2.15. En aquesta taula es pot observar un desplaçament dels potencials de pic a valors menys negatius quan canviem els dissolvents orgànics apròtics a ILs de tercera generació.

	<b>E<sub>pc</sub> (V)</b>		
	1a ona	2a ona	3a ona
<b>ACN + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.38	-1.56	-1.81
<b>DMF + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.34	-1.52	-1.80
<b>PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub></b>	-1.39	-1.57	-1.81
<b>BMIMAcO</b>	-1.22	-1.43	-1.65
<b>BMPMAcO</b>	-1.24	-1.44	-1.68
<b>EMIMAcO</b>	-1.24	-1.44	-1.67

**Taula 2.15.** Valors de E<sub>pc</sub> de les tres ones monoelectròniques del compost  $\text{RuL}_3^{+2}$  en els diferents dissolvents estudiats.

En conclusió, sembla correcte dir que l'anió acetat solvata millor el  $\text{RuL}_3^{+2}$  que els anions  $\text{BF}_4^-$ .



**Figura 2.16** Corbes de I-E de dissolucions del  $\text{RuL}_3^{+2}$  representant la reducció, a 24°C. Elèctrode de treball un disc de carboni vítri amb un diàmetre de 0.9 mm, velocitat d'escombrat 500mV/s i 24.0 °C a) en BMIMAcO b) BMPM AcO c) EMIMAcO.

## 2.5 Bibliografía

[1] Electrochemical aspects of Ionic Liquids, Hiroyuki Ohno, 2005, *Wiley-interscience Ed.*

ISBN 0471648515

[2] Synthetic organic electrochemistry, Albert J. Fry, 1972, *Harper and row Ed.* ISBN 060422157

[3] H. Gonçalo da Silva Cruz, "*Diseño de nuevas rutas sintéticas de compuestos nitroaromáticos. Estudios de reactividad electroquímica i química en líquidos iónicos*", UAB, Diciembre **2011**

[4] N.A. Marcías-Ruvalcaba, J.P. Telo, D.H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 600, **2007**, 294

[5] *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15737–15742

[6] Allen J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 Society 15737-15742



### **3. Conclusions i perspectives de futur**

I

II

III

IV

### 3. CONCLUSIONS GENERALS I PERSPECTIVES DE FUTUR

---

- 1- Els ILs que millor s'adapten per ser utilitzats en les tècniques electroquímiques són líquids a temperatura ambient, són bons conductors i tenen un ampli rang de potencial.
  - BMIMAcO, BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub> i BMIMTFSI són els que compleixen aquestes característiques.
  - A336BF<sub>4</sub>, A336Cl i A336TFSI tot i tenir un ampli rang de potencial i ser líquids a temperatura ambient tenen una conductivitat baixa el que implica la obtenció d'unes corbes de I-E on no es poden calcular les característiques electroquímiques.
  - EMIMAcO, EMIMCl, EMIMDEP, EMIMOTf, EMIMPF<sub>6</sub> i EMIMTFSI tenen un comportament divers; alguns d'ells es troben en estat sòlid, el rang de potencial i les conductivitats són als BMIMX.
  - BMPMAcO és sòlid a temperatura ambient.
- 2- Els ILs presenten un potencial de reducció que està relacionat amb la naturalesa del catió que el forma, essent el catió BMPM<sup>+</sup>, el més difícilment reduïble.

El límit anòdic depèn del potencial d'oxidació de l'anió que forma el IL, essent l'anió, Cl<sup>-</sup> el més fàcilment oxidable i els anions fluorats els més difícilment oxidables. Tenint en compte les observacions anteriors el IL ideal estaria format pel catió BMPM<sup>+</sup> i l'anió TFSI<sup>-</sup>.
- 3- El ferrocè i *p*-nitrotoluen es comporten com a sondes electroquímiques d'oxidació o reducció respectivament en els dissolvents ACN, DMF i PC + 0.1 M TBABF<sub>4</sub> aquest estudi ha permès la calibració de l'elèctrode de treball.



- 4- Els estudis realitzats han posat en manifest, un efecte de solvatació diferenciat de l'espècie formada en el procés d'oxidació o reducció segons la naturalesa del IL, és a dir, l'espècie amb carga positiva o negativa formada està solvatada majoritàriament pels anions o cations presents al medi, respectivament.
- 5- En el cas dels ILs de tercera generació, la reactivitat específica de l'anió  $\text{AcO}^-$  fa que únicament sigui possible utilitzar  $\text{tris}(2,2' \text{ bipiridina})\text{diclororuteni (II)}$  com a sonda redox. L'anió  $\text{AcO}^-$  solvata millor al  $\text{RuL}_3^{2+}$  que els anions  $\text{BF}_4^-$ .

### 3.1 Perspectives de futur

1. Ampliar la llista de ILs amb anions i cations per poder modular tant les seves propietats físiques (punt de fusió, conductivitat, viscositat, densitat, estabilitat tèrmica) com les seves propietats electroquímiques (rang de potencial, corbes I-E per diverses sondes electroquímiques).
2. Utilitzar mescles de ILs amb dissolvents orgànics clàssics i/o verds per intentar millorar els ILs descartats en aquest treball per la seva baixa conductivitat (en alguns casos degut a la seva viscositat).
3. Controlar la reactivitat de diferents substàncies electroactives segons el medi utilitzat: dissolvent orgànic + 0.1 M EF, ILs i dissolvent orgànic + ILs

## 4. Part experimental

I

II

III

IV

## 4. PART EXPERIMENTAL

---

### 4.1 Reactius

#### 4.1.1 Dissolvents

- Acetonitril (ACN), SDS, per anàlisi
- N,N'-dimetilformamida (DMF), SDS, per anàlisi
- Propilencarbonat (PC), Sigma – Aldrich, anhidre 99.7

#### 4.1.2 Líquids iònics

- A336BF<sub>4</sub> Tetrafluoroborat de triheptilmetilamoni
- A336Cl Clorur de triheptilmetilamoni
- A336TFSI Bis(trifluorometasulfòxic) de triheptilmetilamoni
- BMIMAcO Acetat de 1-butil-3-metilimidazoli
- BMIMBF<sub>4</sub> Tetrafluoroborat de 1-butil-3-metilimidazoli
- BMIMPF<sub>6</sub> Hexafluorofosfat de 1-butil-3-metilimidazoli
- BMIMTFSI Bis(trifluorometasulfòxic) de 1-butil-3-metilimidazoli
- BMPMAcO Acetat de 1-butil-1-metilpirrolidina
- EMIMAcO Acetat de 1-etil-3-metilimidazoli
- EMIMCl Clorur de 1-etil-3-metilimidazoli
- EMIMDEP Dimetilfosfat de 1-etil-3-metilimidazoli
- EMIMOTf Triflat de 1-etil-3-metilimidazoli
- EMIMPF<sub>6</sub> Hexafluorofosfat de 1-etil-3-metilimidazoli
- EMIMTFSI Bis(trifluorometasulfòxic) de 1-etil-3-metilimidazoli

#### 4.1.3 Electròlit de fons

- Tetrafluoroborat de tetrabutilamoni (TBABF<sub>4</sub>), Sigma – Aldrich, 99%

#### 4.1.4 Substàncies electroactives (SEA)

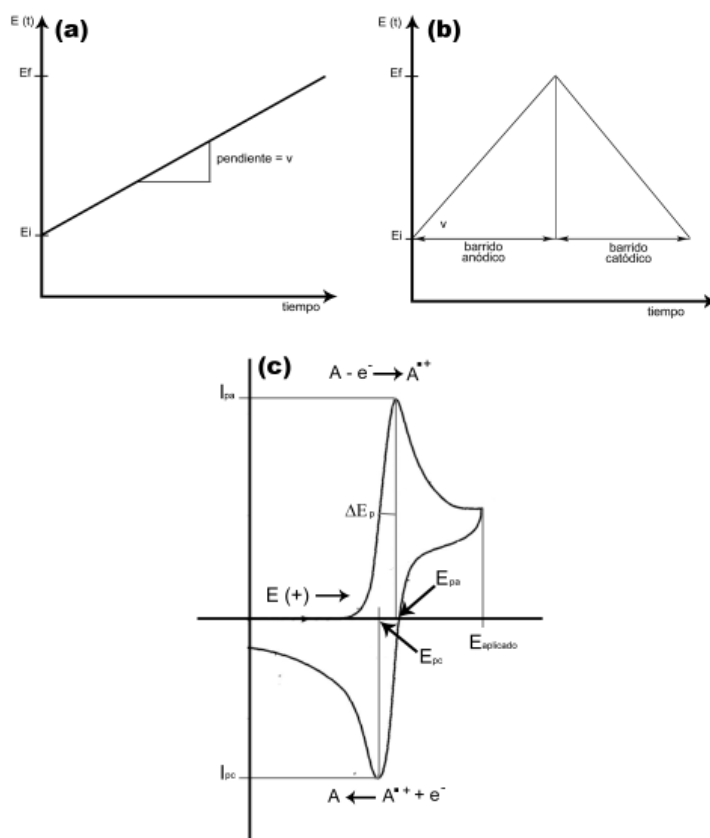
- Ferrocé, Fluka, purum > 98%
- *p*-nitrotoluen, Sigma –Aldrich, 99%
- Tris(2,2'-bipiridina)diclororuteni (II) hexahidratat, Sigma- Aldrich

## 4.2 Instrumentació i metodologia

### 4.2.1 Tècniques electroquímiques

- Fonament teòric [1]

La voltametria cíclica és una tècnica transitòria no destructiva de microelectròlisis, és a dir, la SEA arriba a la superfície de l'elèctrode només per difusió, en petites quantitats. S'utilitza per obtenir informació mecanística de les reaccions químiques associades als processos de transferència electrònica. La seva característica més important és la seva gran versatilitat, és a dir, permetre treballar amb una bona sensibilitat en un ampli rang de potencials. El senyal enviada és un senyal triangular (generador), és una rampa de potencial variable amb el temps, variació aquesta d'una forma lineal ( $E_i - E_c - E_f$ ), figura 3.1. El potencial s'aplica a l'elèctrode de treball vs. l'elèctrode de referència (SCE), en el nostre cas.

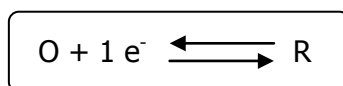


**Figura 4.1.** a) funció de potencial que s'imposa en l'elèctrode de treball, és una funció lineal de temps  $E = E_i - vt$ ; b) s'aplica una funció d'anar i una altre de tornada c) voltametria cíclica, s'aplica en funció de l'anada i una altre de tornada, resposta I-E típica amb control de difusió.

El paràmetre característic és el pendent de la recta (rampa de potencial) que ens dóna la velocitat d'escombrat ( $v$ ). La resposta obtinguda en aquesta tècnica és una resposta del tipus I-E, corbes que s'anomenen voltagrames. La VC ens permet determinar el potencial estàndard al que s'oxida o es redueix l'espècie ( $E^0$ ) i el potencial de pic al que s'oxida o el redueix l'espècie ( $E_p$ ). El valor de la  $I_p$  depèn de la concentració de la SEA, de l'àrea de l'elèctrode de treball, del número d'electrons del procés de transferència electrònica i de la velocitat de la mateixa. La velocitat d'escombrat és un paràmetre determinant en aquesta tècnica, i pot variar de 0.05 a 1000 V.

- Transferència electrònica ràpida:

Segons la reacció:



Un procés de transferència electrònica és reversible quan el valor de la intensitat de pic anòdic és igual al de la intensitat de pic catòdic ( $I_{pa} = I_{pc}$ ) i per la obtenció dels valors de potencial de pic anòdic i catòdic ( $E_{pa}$  i  $E_{pc}$ ) constants en tot el rang de velocitats d'escombrat de potencial. La obtenció d'una corba totalment reversible, ens permet calcular el valor de potencial estàndard ( $E^0$ ) com la semisuma de  $E_{pc}$  i  $E_{pa}$ . Així, la obtenció d'una ona totalment reversible ens indica que no hi ha reaccions químiques associades al procés de transferència electrònica, és a dir, es genera una espècie radicalària estable.

$$E^0 = \frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa})$$

Resolvent el sistema d'equacions diferencials associades al estudi teòric de la concentració de les espècies O i R d'aquest procés s'arriba a la obtenció de les següents expressions teòriques pels valors dels paràmetres característics d'aquesta tècnica, obtenint d'aquesta manera una caracterització de la corba I-E, a partir de la seva altura  $I_p$ , amplada  $\Delta E_p$  i la seva posició  $E_p$ :

$$I_p = 0.446 FSc\sqrt{D} \sqrt{\frac{Fv}{RT}}$$

$$E_p = E^0 - 1.11 \left(\frac{RT}{F}\right) \quad \text{si } T = 298 \text{ K} \quad E_p = E^0 - 28 \text{ mV}$$

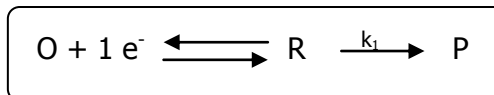
$$\Delta E_p = |E_{p/2} - E_p| = 2.20 \left(\frac{RT}{F}\right) \quad \text{si } T = 298 \text{ K} \quad \Delta E_p = 56 \text{ mV}$$

$$E_{p/2} = E_{(I=I_{p/2})}$$

Com es pot veure, el valor de la intensitat de pic és funció de la concentració (c), de l'arrel quadrada del coeficient de difusió (D) i de l'arrel quadrada de la velocitat (v). Es pot normalitzar el valor de la intensitat de pic dividint-la per la concentració i l'arrel quadrada de la velocitat. Els elèctrodes es calibren, mitjançant substàncies que tinguin coeficients de difusió similars en el medi estudiat, mitjançant l'estudi de sondes electroquímiques, és a dir, substàncies amb un parell redox reversible i una transferència electrònica ràpida.

De les expressions anteriors, es pot deduir que per una substància que tingui una transferència electrònica ràpida,  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ ,  $E_p$  o  $\Delta E_p$ , no depèn de v.

Suposant la reacció,

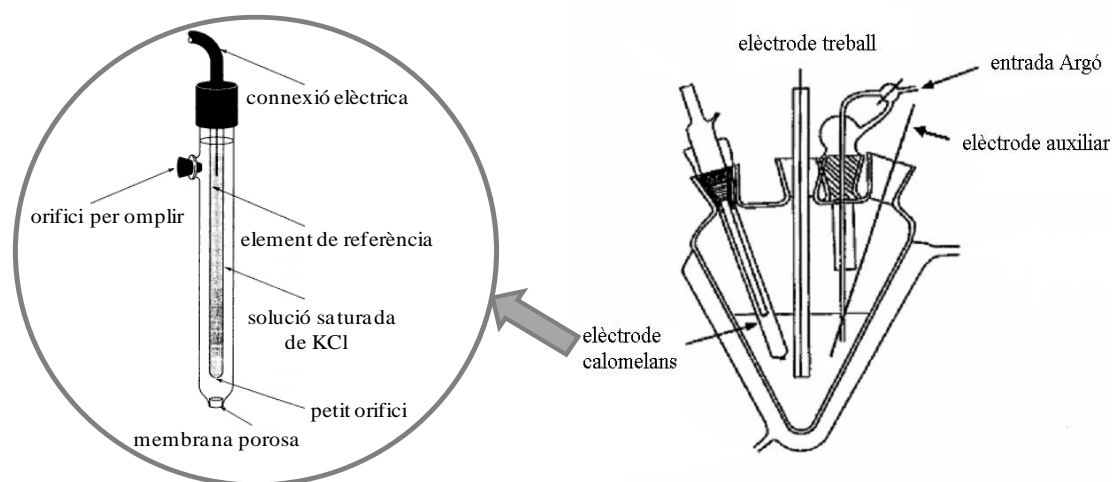


Si la reacció electroquímica és molt ràpida, a velocitats d'escombrat molt altes, de forma que es no es dugui a terme la reacció química associada, la resposta I-E obtinguda és una corba reversible de reducció de O a R i l'oxidació de R a O. Si la velocitat aplicada disminueix, és a dir, la reacció química de R per donar P, té lloc, s'observa la reducció de O per donar directament P.

- Instrumentació

Els experiments de voltametria cíclica (VC) han estat realitzats amb un potenciostat model VSP100 BIOLOGIC controlat per PC utilitzant un software EC-Lab V9.51.

La cel·la electroquímica utilitzada en voltametria cíclica és una cel·la cònica de cinc boques amb una capacitat de 5 ml (Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Cel·la electroquímica

En una boca es col·loca el bombollejador, que permet circular un gas inert, en aquest cas s'ha fet servir argó eliminant l'oxigen present. L'entrada del gas inert es regula mitjançant una clau de tres passos permeten el bombolleig de gas en la dissolució o en la superfície de la mateixa. De les cinc boques, tres d'elles estan ocupades pels elèctrodes, en una d'elles es col·loca l'elèctrode de treball, un elèctrode de disc de carboni vitri ( $d = 0.9$  mm), en l'altre s'introdueix l'elèctrode auxiliar (CE), un elèctrode de carboni vitri ( $d = 1$  mm), mentre que la tercera boca es troba l'elèctrode de referència, un elèctrode saturat de calomelans (SCE), separant de la dissolució per un pont salí que conté o el dissolvent amb 0.1 M TBABF<sub>4</sub> o el IL.

- Metodologia

Pels dissolvents orgànics apròtics utilitzats s'ha treballat de la següent manera: En primer lloc es prepara una dissolució, de concentració coneguda (1.0 – 15.0 mM), en el dissolvent de la substància electroactiva (SEA) en el dissolvent que contingui una quantitat corresponent a 0.1M de l'electròlit de fons (EF), TBABF<sub>4</sub>. Una vegada la dissolució està dins de la cel·la es desoxigena amb un corrent de gas inert, Ar, procés que repetim entre mesures. L'elèctrode de treball es polit al principi de les mesures i després de cada sèrie o cada mesura depenent del tipus de SEA que s'estudiï.

Pels ILs la metodologia que s'ha seguit ha sigut; en primer lloc es prepara una dissolució, de concentració coneguda (1.0 – 15.0 mM), en de la substància electroactiva (SEA) el dissolvent. Una vegada la dissolució està dins de la cel·la es desoxigena amb un corrent de gas inert, Ar, procés que repetim entre mesures. L'elèctrode de treball es polit al principi de les mesures i després de cada sèrie o cada mesura depenent del tipus de SEA que s'estudiï.

Els estudis de voltametria cíclica es duu a terme a diferents velocitats (0.1 a 1 V/s) i concentracions. Aquests estudis permeten registrar corbes de I-E, de les que posteriorment es determina les característiques electroquímiques ( $E_p$ ,  $\Delta E_p$  o  $\frac{I_p}{c\sqrt{v}}$ ) de l'espècia estudiada.

#### 4.2.2 Tècniques químiques utilitzades

- Mesures de conductivitat [2]

Les mesures de conductivitat s'han determinat mitjançant un aparell de conductivitat de la marca Crison model GLP 31 (EC).



### **4.3 Bibliografia**

- [1] A. J. Bard, L.A. Faulkner, "Electrochemical methods: fundamental and applications", **1998**, 2039
  
- [2] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 51, **2006**, 5567